SYNTHESE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN NEUARTIGER MANGANACYCLOALKANE UNTERSCHIEDLICHER RINGGRÖSSE SOWIE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE STABILITÄT UND REAKTIVITÄT DER MANGAN-KOHLENSTOFF-σ-BINDUNG IN DIESEN HETEROCYCLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans-Jürgen Eberle
aus Eislingen

1980

SYNTHESE, SPEKTROSKOPISCHE UND KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN NEUARTIGER MANGANACYCLOALKANE UNTERSCHIEDLICHER RINGGRÖSSE SOWIE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE STABILITÄT UND REAKTIVITÄT DER MANGAN-KOHLENSTOFF-σ-BINDUNG IN DIESEN HETEROCYCLEN

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hans-Jürgen Eberle
aus Eislingen

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1980
Dekan: Prof. Dr. M. Hanack
1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Lindner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit
wurde am Institut für Anorganische Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen
unter Leitung von
Prof. Dr. E. Lindner
ausgeführt

Herrn Prof. Dr. E. Lindner danke ich herzlich für die großzügige Unterstützung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Den Angestellten und Kollegen am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, die mich im Verlauf der letzten Jahre begleitet haben, schulde ich ebenfalls Dank.

Herrn Prof. Dr. J. Strähle und Herrn K.-P. Frank danke ich für die Hilfestellung bei der Röntgenstrukturanalyse.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	EINLEITUNG	1
	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Metallorganische Komplexe von Mangan mit zwei nucleophilen Zentren	5
1.1.	Verbesserte Synthese von Bromo(tetracarbonyl)-(hydroxydimethylphosphan)mangan	5
1.2.	Das Verhalten von Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen $(OC)_4BrMnPR_2AH$ (A = O, S; R = CH_3, Ph) gegenüber Natrium bzw. Natriumamalgam	6
1.3.	Kationische Alkylierung der einkernigen Anionen $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ mit Dimethylsulfat	8
1.4.	Diskussion der IR-Spektren	9
1.5.	Diskussion der ^1H- und $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren ..	15
2.	Darstellung und Eigenschaften neuartiger Manganacycloalkane unterschiedlicher Ringgröße.	19
2.1.	Kationische Alkylierung von $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen	20
2.1.1.	Umsetzung von $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ mit $X-CH_2CH_2CH_2-X$ (X = Br, CF_3COO, Tosyl)	20
2.1.2.	Diskussion der spektroskopischen Daten von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$	23
2.2.	Kationische Alkylierung von $\{(OC)_4MnPR_2O\}^{2-}$ mit Dichlormethan und verschiedenen Alkandiyl-bis(trifluormethansulfonaten)	26
2.3.	Diskussion der IR-Spektren	30
2.4.	Diskussion der ^1H-, $^{13}C-\{^1H\}$- und $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren	36

2.5. Diskussion der Kristallstrukturen der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 3, 4) und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ 46

2.5.1. Struktur von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ 46

2.5.2. Struktur von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ 51

2.5.3. Strukturen von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ 55

2.6. Vergleich der Strukturen von vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkanen 62

3. Schwefeldioxid und Kohlenoxid-Einschiebungsreaktionen in die Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung von Manganacycloalkanen 63

3.1. Umsetzung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2}$ (R = H, CH_3) mit Schwefeldioxid 63

3.2. Einwirkung von Kohlenoxid auf $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 4) 64

3.3. Diskussion der IR-Spektren 67

3.4. Diskussion der ^1H- und $^{31}P-\{^1H\}$-NMR-Spektren 71

3.5. Versuche zur Spaltung der Mn-CO-Bindung in Manganacycloalkanen - Darstellung von Aldehyden 73

3.6. Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ mit Monochloracetylchlorid 76

4. Darstellung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$, ein chalkogenfreies Manganacyclopentan 78

4.1. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ mit Natrium bzw. Natriumamalgam 78

4.2. Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ mit 1,3-Dibrompropan 79

4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von $[(OC)_4MnPPh_2]^{2-}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ 80

5. Darstellung und Eigenschaften von Ethan-, Propan-, Pentan- und Dekandiylbis(trifluormethansulfonaten) 82

5.1. Umsetzung von α,ω-disubstituierten Alkandiolen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid 83

5.2. Neuartige Darstellung von Benzpinakolon 85

5.3. Diskussion der spektroskopischen Daten 86

EXPERIMENTELLER TEIL 89

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik 89

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen 90

3. Bemerkungen zu den Analysen 92

4. Bemerkungen zu den Messungen 92

5. Verbesserte Darstellung von Bromo(tetracarbonyl)-(hydroxydimethylphosphan)mangan 93

I. Darstellung der anionischen Zweikernkomplexe $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]_2$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3) 93

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]_2$ (R = CH_3, Ph) 93

1. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylphosphinito)manganat(0) (Mn-Mn)] 94

2. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylphosphinito)manganat(0) (Mn-Mn)] 94

3. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)manganat(0) (Mn-Mn)] 94

II. Darstellung der anionischen Einkernkomplexe $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3) 95

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der einkernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ 95

1. Dinatrium-tetracarbonyl(dimethylphosphinito)-manganat(-I) 95

2. Dinatrium-tetracarbonyl(diphenylphosphinito)-manganat(-I) 96

3. Dinatrium-tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)manganat(-I) 96

III. Kationische Alkylierung der Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ mit Dimethylsulfat 96

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der zweifach methylierten Mangancarbonyl-Derivate $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3,Ph; A = S: R = CH_3) 96

1. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydimethylphosphan)-mangan 97

2. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydiphenylphosphan)-mangan 97

3. Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan)mangan 97

4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-2-phospha-1-thia-3-manganacyclohexan 98

a) Aus $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]$ und 1,3-Dibrompropan..... 98

b) Aus $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ und 1,3-Dibrompropan 98

IV. 3,3,3,3,4,4,4,4-Oktacarbonyl-2,2,5,5-Tetramethyl-1-oxa-2,5-diphospha-3,4-dimangana-cyclopentan 99

V. Darstellung der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PR_2O(CH_2)_n}$ (R = CH_3, Ph; n = 1 - 5) ... 100

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganacyclobutane $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2}$ (R = CH_3, Ph) 100

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan 100

2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan 101

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PR_2O(CH_2)_n}$ und $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3: n = 3, 4; R = Ph: n = 2 - 4) 101

3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan 102

4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan 102

5. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan 102

6. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan 103

7. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan 103

8. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan ... 103

9. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan 104

10. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclooktan 104

a) Nachweis von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ .. 104

b) Nachweis von $CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$ 105

VI. Darstellung der Insertionsprodukte $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3) und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ 105

Allgemeine Vorschrift für die Einschiebung von SO_2 in $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2}$ (R = H, CH_3) 105

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-mangana-4λ^6-thiacycloheptan-(S,S-dioxid) 105

2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-mangana-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid) 106

3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclooktanon(4) 106

4. Pentacarbonyl(diphenylphosphorylmethyl)-mangan 106

VII. Umsetzung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ mit HBr 107

a) Nachweis von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ 107

b) Nachweis von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ... 107

VIII. Umsetzung von $Na_2\{(OC)_4MnPPh_2O\}$ mit Monochloracetylchlorid 108

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentanon(5) 106
IX. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ mit Natrium 108
1. Dinatrium-tetracarbonyl(diphenylphosphido)-manganat(-I) 108
X. Kationische Alkylierung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ mit 1,3-Dibrompropan 109
1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-1-phospha-2-mangana-cyclopentan 109
XI. Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethan-sulfonate) 109
Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(R_2C)_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (R = H: n = 0, 1; R = CH_3: n = 1) 109
1. Ethan-1,2-diylbis(trifluormethansulfonat) 110
2. Propan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat) ... 110
3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diylbis(trifluor-methansulfonat) 111
4. Pentan-1,5-diylbis(trifluormethansulfonat) ... 111
5. Dekan-1,10-diylbis(trifluormethansulfonat) ... 111
6. Neuartige Darstellung von 1,1,1,2-Tetraphenyl-ethanon(2) 112
XII. Experimentelles zur Strukturbestimmung 113
1. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ 113
LITERATURVERZEICHNIS 123
ZUSAMMENFASSUNG 133

E I N L E I T U N G

Die Chemie der Metall-σ-Alkyl-Verbindungen hat ihren Ursprung in der Entdeckung von $ZnEt_2$ durch Frankland[1] im Jahre 1849. Mit der Einführung neuer, stabilisierender Ligandensysteme wie Kohlenoxid oder tertiäre Phosphane in die klassische Koordinationschemie wurde eine Übertragung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung auf Übergangsmetalle möglich[2-6]. Das große Interesse an Übergangsmetall-Kohlenstoff-σ-Verbindungen ist mit ihrem wichtigsten Anwendungsgebiet, der Katalyse zu begründen[7-11]. Bei allen katalytischen Prozessen wie der Fischer-Tropsch-Synthese[12], der Hydroformylierung von Olefinen[13] oder der Ziegler-Natta-Polymerisation[14-17], findet die Schlüsselreaktion ausschließlich an der labilen M-C-σ-Bindung statt. In jüngster Zeit durchgeführte Untersuchungen zeigen, daß bei vielen übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wie (2+2) Cycloadditionen[18,19], Valenzisomerisierungen[20,21], Olefinoligomerisierungen[22,23] und Metathese-Reaktionen[24,25] Metallacycloalkane als reaktive Zwischenstufen auftreten. So konnten R. R. Schrock et al. am Beispiel einer selektiven Dimerisierung von Ethen zu 1-Buten die Bildung eines Tantalacyclopentans nachweisen[26]. Selbst bei einigen Insertionsreaktionen, wie der Einschiebung von Ethen in eine Co-C-Bindung, wird neben einer Alkylwanderung ein alternativ über Metallacyclen verlaufender Mechanismus diskutiert[27]. Die häufig von C-C-Bindungsspaltungen begleiteten Zerfallsreaktionen solcher Metallacycloaliphaten, werden meistens durch einen Wasserstoff-Transfer eingelei-

tet[26,28-35]. Dabei spielt zweifelsohne die Ringgröße und damit die Ringspannung eine große Rolle[36].

Bisher sind Metallacycloalkane hauptsächlich von Metallen der IV., V. und VIII. Nebengruppe beschrieben. Für ihren präparativen Zugang eignen sich vor allem die anionische Alkylierung mit Di-Grignard- bzw. Di-Lithiumorganylen[20,37-52], die Cyclometallierung[53-56] und die oxidative Addition[57-59]. So gelang K. Vrieze erstmals durch Aktivierung olefinischer C-H-Bindungen die Synthese von Iridiumcycloaliphaten[60].

Im ersten Teil dieser Arbeit sollen die Voraussetzungen für eine neue, allgemein anwendbare Synthesemethode von Metallacycloalkanen am Beispiel des Mangans geschaffen werden. Ausgangspunkt hierfür waren die Arbeiten von E. Lindner et al.[61-64] über das Isomerisierungsverhalten von sekundären Phosphanchalkogeniden des Typs $R_2HP{=}A$ (A = O, S, Se; R = CH_3, CH_2CH_3, Ph), welche sich mit Hilfe verschiedener Metallcarbonyl-Derivate in die entsprechenden komplexstabilisierten Chalkogenophosphinigen Säuren überführen lassen. An den dabei gebildeten El-H-Gruppen wurden eine Vielzahl von Reaktionen wie Acylierungs-[65,66], Kupplungs- und Metallierungsreaktionen[66,67] durchgeführt. Verwendet man dabei Systeme, die am Metallatom eine zusätzliche funktionelle Gruppe, z. B. ein Halogenatom besitzen, so entstehen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff bei der Einwirkung von Basen anorganische Heterocyclen mit Metall-Phosphor-Chalkogen-Metall-Bindungen[68-72], welche sich für Cycloadditionen mit aktivierten Alkinen eignen[73]. Die Einführung von zwei funktionellen Zentren mit weitaus größerer Reaktivität in Chalkogenophosphi-

nigsäure-Komplexe sollte prinzipiell durch eine reduktive Abspaltung des Halogen- und Wasserstoffatoms möglich sein. Die Umsetzung der hierbei gebildeten hochreaktiven Anionen $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ mit α,ω-disubstituierten Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge müßte in einer kationisch verlaufenden Alkylierungsreaktion zu Manganacycloalkanen mit verschiedener Ringgliederzahl des Typs $(OC)_4Mn\overline{PR_2A(CH_2)}_n$ führen, deren Stabilitätsverhältnisse von besonderem Interesse sind. Während Pentacarbonyl(ethyl)mangan nur unterhalb -10°C existent[74] und eine entsprechende Propyl-Verbindung infolge β-Wasserstoff-Übertragung unbekannt ist, kann erwartet werden, daß Manganacycloalkane durch den Chelateffekt und eines für β-Eliminierung ungünstigen M-C-C-H-Diederwinkel[75] wesentlich stabiler sind. Zur Darstellung der manganhaltigen Cycloaliphaten nach dem Prinzip der kationischen Alkylierung[76] haben die Abgangsgruppen in den bifunktionellen Kohlenwasserstoffen mehrere Voraussetzungen zu erfüllen. Sie müssen den α,ω-ständigen C-Atomen eine hohe Elektrophilie verleihen und dürfen keine Spaltung der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung bewirken. Diese Bedingungen werden von der Trifluormethansulfonatgruppe, deren solvolytische Eigenschaften hinlänglich bekannt sind[77-79], im hohen Maße erfüllt. Aus diesem Grund wurden bisher unbekannte α,ω-disubstituierte Alkandiylbis-(trifluormethansulfonate) dargestellt und beschrieben.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Reaktivität der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung. Eine charakteristische Reaktionsweise ist ihre Spaltung mit SO_2 oder CO. Während die Einschiebung von Schwefeldioxid einen elektro-

philen Angriff an der M-C-Bindung darstellt[80,81], liegt bei der "CO-Insertion" ein völlig anderer Mechanismus vor[82,83]. Beide Reaktionstypen sind bei Metallacycloalkanen weitgehend unbekannt[52,84]. Interessant ist vor allem die CO-Insertion, da bei $CH_3Mn(CO)_4PPh_3$, selbst unter extremen Bedingungen, nur in geringem Maße eine solche Einschiebung eintritt. Eine wesentliche Erhöhung der Reaktivität gegenüber Kohlenoxid ist durch die zusätzliche Ringspannung zu erwarten.

Im Anschluß an die Untersuchungen mit den Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen wurde schließlich auch das Verhalten von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ gegenüber Reduktionsmitteln geprüft. Das hierbei erwartete Anion $((OC)_4MnPPh_2)^{2-}$ sollte in einer anschließenden Umsetzung mit α,ω-bifunktionellen Alkanen zu chalkogenfreien Manganacycloalkanen führen.

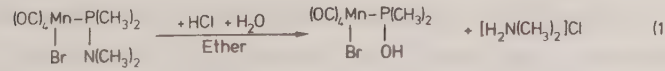
Eine im gleichen Zeitraum angefertigte Arbeit befaßt sich mit analogen Studien an rheniumhaltigen Systemen.

A L L G E M E I N E R T E I L

1. Metallorganische Komplexe von Mangan mit zwei nucleophilen Zentren

1.1. Verbesserte Synthese von Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphan)mangan[64)]

Sekundäre Phosphanchalkogenide des Typs $R_2HP{=}A$ (A = O, S) liegen im freien Zustand als solche und nicht in der tautomeren Chalkogenolform vor[87,88)]. Nach neueren Arbeiten lassen sie sich jedoch an verschiedenen Metallcarbonylsystemen in die entsprechenden Chalkogenophosphinigen Säuren isomerisieren[61-64)]. Wählt man dabei solche Systeme, welche am Metallatom eine Halogengruppe besitzen, so erhält man bifunktionelle Metallcarbonyl-Derivate, welche sich für eine Vielzahl von Reaktionen eignen[65-72)]. Einen weit besseren Zugang für Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe bietet die Hydrolyse der P-Cl- bzw. $P\text{-}N(CH_3)_2$-Bindung in entsprechenden Phosphan-Komplexen[86,89)]. So entsteht bei der Einwirkung von HCl/H_2O in Ether auf $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2N(CH_3)_2$ Bromo(tetracarbonyl)(hydroxyphosphan)mangan in sehr reiner Form und hoher Ausbeute:



(1)

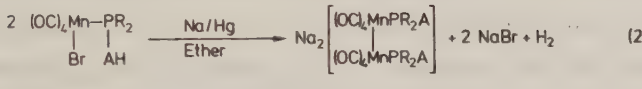
Durch Vergleich mit einer authentischen Probe[64] wurde die Identität von $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ bewiesen.

1.2. Das Verhalten der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2AH$ (A = O, S) gegenüber Natrium bzw. Natriumamalgam

Metallcarbonyl-Komplexe besitzen eine ausgeprägte Tendenz durch Reduktion in anionische Spezies überzugehen[90]. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Natur der M-C-O-Bindung, in die Elektronendichte delokalisiert werden kann. Solche Carbonylmetallate sind bei Übergangsmetallen mit ungerader Ordnungszahl stets einkernig, während bei Metallen mit gerader Ordnungszahl auch mehrkernige Systeme auftreten können. Als Reduktionsmittel werden im Sinne einer "Basenreaktion" unter anderen Alkalilaugen, stickstoff- und sauerstoffhaltige Basen bzw. Alkalimetalle oder deren Amalgame verwendet. Dem Solvatationsvermögen der Lösungsmittel, wie flüssiges Ammoniak[91], Ether, THF oder Dimethoxyethan (DME) kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. So konnten in jüngster Zeit hochreduzierte Anionen des Typs $[(OC)_4M]^{3-}$ (M = Mn, Re) und $[(OC)_4M]^{4-}$ (M = Cr, Mo, W) durch Verwendung des stark polaren Hexamethylenphosphorsäuretriamids (HMPA) erhalten werden[92,93].

Die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2AH$ (A = O, S; R = CH_3, Ph) in Ether führt nicht unmittelbar zu den zweifach negativ geladenen Anionen $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$. Vielmehr entstehen zunächst die zweikernigen, thermisch relativ stabilen, jedoch hydrolyse-

und sauerstoffempfindlichen Anionen $Na_2((OC)_4MnPR_2A)_2$ mit Metall-Metall-Bindung[94,95]:



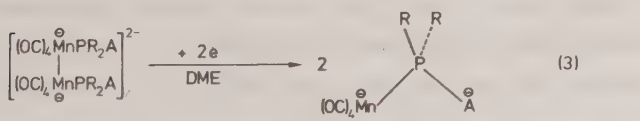
(2)

R = CH_3, Ph

A = O, S

Die roten (A = O) bzw. rotbraunen (A = S) Salze lösen sich gut in polaren Solventien wie Ether, THF oder Dimethoxyethan (DME) und zeigen hierin nur geringe Leitfähigkeit, was durch osmometrische Molmassebestimmungen bestätigt wird. Wie vor allem auch bei den rheniumhaltigen zweikernigen Anionen $Na_2((OC)_4RePR_2A)_2$ erstmals gezeigt werden konnte, befinden sich die nucleophilen Zentren überwiegend an den Metallatomen. Durch Umsetzung mit starken Alkylierungsmitteln wie $(CH_3O)_2SO_2$ oder $(CF_3SO_3)_2(CH_2)_n$ wird die Metall-Metall-Bindung heterolytisch unter Bildung von $CH_3Re(CO)_4PR_2ACH_3$ bzw. von Rhenacycloalkanen gespalten[94-98]. Ein analoges Verhalten wird prinzipiell auch bei den zweikernigen Anionen des Mangans festgestellt (vgl. Kapitel 2.1)

Die reduktive Spaltung der Mangan-Mangan-Bindung gelingt durch längere Einwirkung von Natriumamalgam oder noch besser mit feinverteiltem Natrium in THF oder DME:



(3)

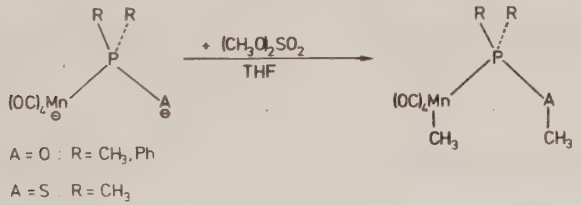
Hierbei bilden sich einkernige, hellgelbe (A = O) bzw. ockerfarbene (A = S) Anionen mit zwei stark nucleophilen Zentren. Sie sind gegenüber Luftsauerstoff und -feuchtigkeit extrem empfindlich und lösen sich nur in polaren Solventien wie THF oder DME. Die Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2SH$ ist mit einer unvermeidlichen Entschwefelung verbunden, so daß die ein- und zweikernigen Anionen $Na_2\{(OC)_4MnPPh_2S)_2$ und $Na_2\{(OC)_4MnPPh_2S\}$ nicht analysenrein anfallen.

1.3. Kationische Alkylierung der einkernigen Anionen $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ mit Dimethylsulfat

Eine Methylmetall-Funktion läßt sich auf zwei Wegen aufbauen, nämlich durch anionische Alkylierung - z. B. Reaktion von Metall-Halogen-Gruppen mit Methyllithium oder Methylmagnesiumbromid - bzw. durch kationische Methylierung mit Reagentien wie Methyljodid oder Dimethylsulfat[76]. Die bei der Alkylierung von $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ verwendeten Methylierungsmittel müssen so beschaffen sein, daß die Abgangsgruppe keine Spaltung der primär geknüpften M-C-σ-Bindung bewirkt[99]. Diese Voraussetzung wird von Dimethylsulfat weitgehend erfüllt. Weiterhin muß der Reaktionsablauf so geführt werden, daß zu keiner Zeit ein Überschuß von $Na_2\{(OC)_4MnPR_2A\}$ auftritt, da sonst ein ebenfalls nucleophiler Angriff an der Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung unter Bildung entsprechender Carbenkomplexe[100] nicht auszuschließen ist.

Die Umsetzung von $\{(OC)_4MnPR_2A\}^{2-}$ mit Dimethylsulfat liefert tatsächlich die zweifach methylierten Verbindungen

$CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$, welche als Beweis für das Vorliegen von zwei nucleophilen Zentren in den einkernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ angesehen werden können:



(4)

A = O : R = CH_3, Ph

A = S : R = CH_3

Die hellgelben, bei Raumtemperatur flüssigen, im Hochvakuum destillierbaren Methyl-Derivate lösen sich gut in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. Im Massenspektrum zeigen sie ein einheitliches Fragmentierungsschema (vgl. Abb. 1). Vom Molekülpeak ausgehend beobachtet man eine sukzessive Eliminierung der CO-Liganden und der am Metall gebundenen Methylgruppen. Die Metall-Phosphor-Bindungen werden erst dann gelöst, wenn alle CO-Reste abgespalten sind[101,102].

1.4. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 1) der zwei- und einkernigen Anionen zeigen im 5µ-Bereich drei bzw. vier intensive Banden terminaler C-O-Valenzschwingungen, welche in Abhängigkeit vom jeweiligen Reduktionsgrad nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Abb. 2). Lage und Intensität der Absorptionen in den einkernigen Anionen $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ sprechen für C_{3v}-Symmetrie ($\Gamma = 2\ A_1 + E$ (aufgespalten)).

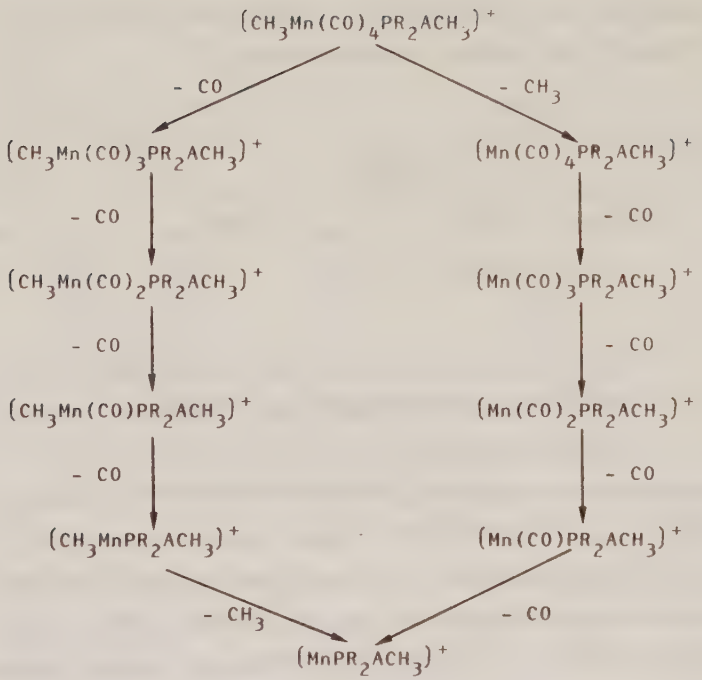


Abb. 1. Fragmentierungsschema der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3) (Temperatur der Ionenquelle: 200°C; Elektronenenergie: 70 eV)

wie sie auch für andere monosubstituierte Tetracarbonyl-manganat-Anionen gefunden wurde[103]. Insbesondere die Lage von ν(C-O) deutet darauf hin, daß beide negativen Ladungen vor allem in den Mn-C-O-Bindungen delokalisiert sind.

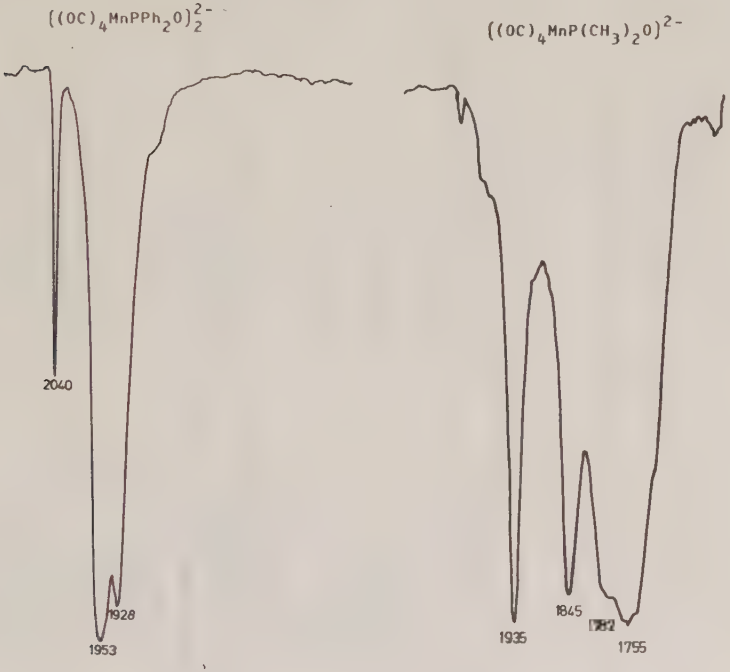


Abb. 2. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $[(OC)_4MnPPh_2O]_2^{2-}$ und $[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]^{2-}$ (in THF)

Tab. 1. ν(C-O)-, ν(P=O bzw. P=S)- und ν_{as}(P-O-C bzw. P-S-C)-Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der zwei- und einkernigen Anionen $[(OC)_4MnPR_2A]_2^{2-}$ bzw. $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ und den zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3)

$[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]_2^{2-}$	$[(OC)_4MnPPh_2O]_2^{2-}$	$[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2^{2-}$	Zuordnung
2038 m [a]	2042 m [a]	2047 m [a]	ν(C-O)
1940 sst	1956 sst	1949 sst	
1925 sch	1931 sch	1933 sch	
1160 m [b]	1175 m [b]		ν(P=O)
$[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]^{2-}$	$[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$	$[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]^{2-}$	Zuordnung
1935 st [a]	1939 st [a]	1939 st [a]	ν(C-O)
1848 st	1852 st	1844 st	
1782 st	1800 st	1808 st	
1755 sst	1762 sst	1762 st-sst	
1152 m [b]	1175 m [b]	540 [a]	ν(P=O/P=S)

Fortsetzung von Tab. 1.

$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$	$CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$	$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$	Zuordnung
2062 st [c]	2062 st [c]	2064 m [c]	ν(C-O)
1993 st-sst	1994 st-sst	1995 st	
1974 sst	1974 sst	1974 sst	
1950 st-sst	1943 st-sst	1946 st	
1038 st [d]	1033 m [d]		ν_{as}(P-O-C)
		503 m [d]	ν_{as}(P-S-C)

a) THF b) KBr c) n-Hexan d) Film

Für die zweikernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]_2$ lassen sich eine Reihe von Strukturmodellen diskutieren, in denen die Liganden in cis- oder trans-Stellung angeordnet sind. Von der Synthese her sind jedoch alle trans-ständigen Anordnungen auszuschließen, da die Phosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2AH$ stets in cis-Konfiguration auftreten. Geht man von einer cis-Konfiguration aus, so sind fünf verschiedene Strukturmodelle denkbar. Aufgrund der IR-Spektren im C-O-Bereich ist die in Abb. 3 dargestellte Struktur mit C_{2h}-Symmetrie, woraus vier IR-aktive Schwingungen der irreduziblen Darstellung $A_u + 3\ B_u$ resultieren, wahrscheinlich.

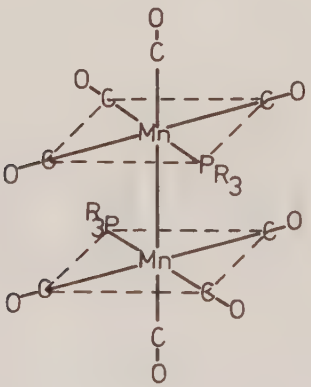


Abb. 3. Strukturmodell für die zweikernigen Verbindungen des Typs $[(OC)_4MnPR_3]_2^{2-}$ (PR_3 = $P(CH_3)_2A$ bzw. PPh_2A)

Die P=O- bzw. P=S-Valenzschwingungen sind gegenüber den Ausgangsverbindungen $(OC)_4BrMnPR_2AH$ insbesondere bei den zweikernigen Anionen kurzwellig verschoben. Dies spricht für eine Delokalisierung der negativen Ladungen in die M-C-O-Bindungen. Die IR-Spektren der Methyl-Derivate $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ weisen zwischen 2100 und 1940 cm^{-1} insgesamt vier scharfe ν(C-O) auf (C_s-Pseudosymmetrie), entsprechend einer cis-Position der CO-Gruppen. Sie besitzen damit die gleiche Struktur wie bereits bekannte phosphansubstituierte Tetracarbonyl(methyl)mangan-Komplexe[104]. Für das Vorliegen von P-O-C- bzw. P-S-C-Bindungen sprechen die Absorptionen bei ca. 1035 bzw. 500 cm^{-1} (vgl. Tab. 1).

1.5. Diskussion der ^1H- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren

Das auf die Methylprotonen durch Kopplung mit ^{31}P zurückzuführende Dublett in den ^1H-NMR-Spektren von $\{(OC)_4MnP(CH_3)_2O\}_2^{2-}$ und $\{(OC)_4MnP(CH_3)_2O\}^{2-}$ ist gegenüber demjenigen von $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ jeweils nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 2). Die negative Ladung bewirkt eine zusätzliche Abschirmung der Protonen. Daß im Spektrum des zweikernigen Anions ebenfalls eine Dublett-Struktur vorliegt, weist eindeutig auf eine cis-cis-Anordnung der Phosphan-Liganden hin. Bei entsprechend trans-trans-substituierten Vertretern findet man infolge einer long-range-Kopplung über die Metall-Metall-Bindung hinweg ein Triplett[105]. Die ^1H-NMR-Spektren der zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3)

weisen je drei (R = CH_3) bzw. zwei (R = Ph) Signale für die Methylenprotonen auf, welche infolge ^{31}P-Kopplung zu je einem Dublett aufgespalten sind (vgl. Abb. 4). Ihre Flächen verhalten sich wie 3:6:3 bzw. 3:3. Lage und Kopplungskonstanten stimmen mit bereits beschriebenen vergleichbaren Methylmangan-Komplexen überein[107]. Die besonders hohe Verschiebung der mangangebundenen Methylprotonen beruht auf der starken diamagnetischen Abschirmung der Übergangsmetalle.

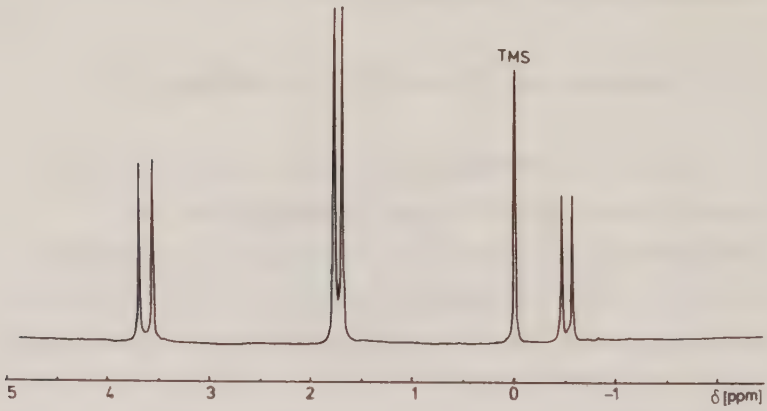


Abb. 4. ^1H-NMR-Spektrum von $CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Tab. 2. ^{1}H-NMR-Spektren von $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$, $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]_2$, $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$ und den zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3, Ph; R = S: R = CH_3) (int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ a)	1,97 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7,8
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]_2$ b)	1,59 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 7,5
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$ b)	1,57 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6,3
$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$ a)	3,54 (d)	$P\text{-}O\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 12,2
	1,69 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6,7
	-0,53 (d)	$P\text{-}Mn\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 9,1
$CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$ a)	3,38 (d)	$P\text{-}O\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 12,3
	-0,49 (d)	$P\text{-}Mn\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 9,2
$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$ a)	2,21 (d)	$P\text{-}S\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 8,8
	1,69 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6,8
	-0,40 (d)	$P\text{-}Mn\text{-}C\underline{H}_3$	$^3J_{HP}$ = 9,8

a) $CDCl_3$ b) $(D_8)THF$

Die chemischen Verschiebungen in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $[(OC)_4MnPR_2A]_2^{2-}$, $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ und $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Vergleicht man die ^{31}P-Resonanzen der Manganverbindungen mit denen der freien Liganden, so fällt die starke Tieffeldverschiebung der Signale auf.

Tab. 3. Chemische Verschiebungen δ(ppm) in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren von $(OC)_4BrMnPR_2AH$, $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]_2$, $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ und $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3) (in THF, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)
$(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$	133,5
$(OC)_4BrMnPPh_2OH$	126,8
$(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$	50,3
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]_2$	95,8
$Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]_2$	103,6
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$	44,2
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$	130,2
$Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$	138,9
$Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]$	69,4
$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2OCH_3$	104,1
$CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$	99,7
$CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2SCH_3$	65,3

Dies läßt sich mit der Isomerierung der Liganden und der damit vorliegenden Metall-Phosphor-Bindung erklären. Im freien Liganden ist der Phosphor fünfbindig, in den P-isomeren Komplexen liegt die Bindigkeit zwischen vier und fünf. Bei der Reduktion der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe zu den zweikernigen Anionen erfolgt wegen der höheren Elektronendichte die Ausbildung einer partiellen Chalkogen-Phosphor-Doppelbindung. Die Bindungsordnung des Phosphors wird dadurch erhöht, woraus eine Hochfeldverschiebung des Resonanzsignales resultiert. Dies ist auch in einer Verschiebung von $\nu(P{=}A)$ in den IR-Spektren nach höheren Wellenzahlen zu beobachten. Bei den einkernigen Anionen $((OC)_4MnPR_2A)^{2-}$ kommt es zu einer Abstoßung der benachbarten negativen Ladungen, die Doppelbindung wird dadurch gelockert, womit die ^{31}P-Signale wieder nach tiefem Feld verschoben werden.

2. Darstellung und Eigenschaften neuartiger Mangana-cycloalkane unterschiedlicher Ringgröße

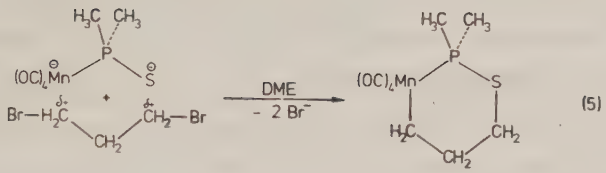
Mangan-Kohlenstoff-σ-Komplexe mit einem aliphatischen Kohlenstoffrest weisen bereits ab einer Kettenlänge von zwei C-Atomen infolge von β-Wasserstoff-Eliminierung hohe Instabilität auf[74]. Untersuchungen an σ-Alkylkomplexen und höhergliedrigen Platincycloalkanen haben gezeigt, daß die β-Wasserstoff-Übertragung über einen sterisch günstigen Übergangszustand verlaufen muß, wobei ein M-C-C-H Diederwinkel von ca. 0° Voraussetzung ist[32,75]. Werden die

C-C-Enden mit Hilfe eines Metall-Restes zu einem Ring verknüpft, so wird die freie Drehbarkeit des α-C-Atoms und damit eine Wasserstoffübertragung verhindert. Manganacycloalkane sollten daher eine wesentlich höhere Stabilität als offenkettige σ-Alkylkomplexe besitzen. Die Darstellung der zwei- und einkernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]_2$ bzw. $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ ermöglicht jetzt durch Umsetzung mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen in einer kationisch verlaufenden Alkylierung den Zugang zu bisher unbekannten Manganacycloaliphaten des Typs $(OC)_4Mn\overline{PR_2A(CH_2)_n}$ (R = CH_3, Ph).

2.1. Kationische Alkylierung von $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen

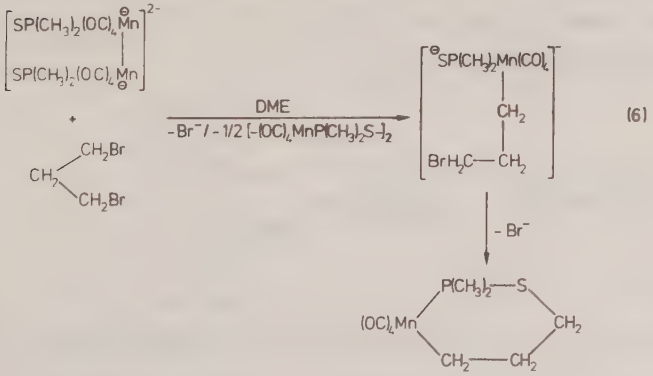
2.1.1. Umsetzung von $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ mit $X-CH_2CH_2CH_2-X$ (X = Br, CF_3COO, Tosyl)

Bei der Umsetzung von $[(OC)_4MnPR_2A]^{2-}$ (A = O, R = CH_3) mit den α,ω-disubstituierten Alkanen $X-CH_2CH_2CH_2-X$ (X = Br, CF_3COO, Tosyl) spielt die Natur der Abgangsgruppe eine entscheidende Rolle für den Ablauf der Reaktion in die gewünschte Richtung. Während sich der Trifluormethanacetat- und Tosyl-Rest als völlig ungeeignet erweisen, konnte durch Reaktion von $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]$ mit 1,3-Dibrompropan ein entsprechendes Manganacyclohexan in mäßigen Ausbeuten isoliert werden[98].



(5)

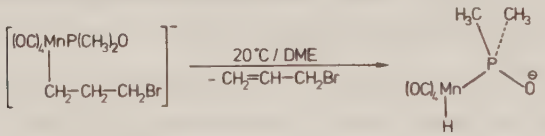
Der bei Raumtemperatur flüssige, hellgelbe sechsgliedrige Manganacycloaliphat ist im Hochvakuum bei 20°C destillierbar und löst sich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. $(OC)_4MnP(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2$ gewinnt man auch durch eine heterolytische Spaltung[94-98] der Mn-Mn-Bindung in dem anionischen Zweikernkomplex $\{(OC)_4MnP(CH_3)_2S\}_2^{2-}$ mit 1,3-Dibrompropan.



(6)

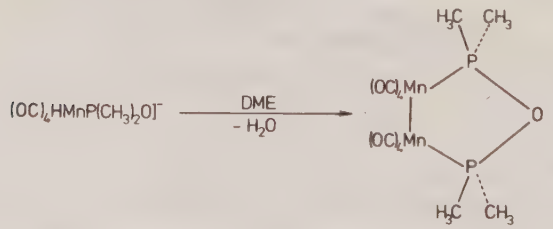
Die Übertragung der Umsetzung auf das sauerstoffhaltige Anion $\{(OC)_4MnP(CH_3)_2O\}^{2-}$ führt nur in minimalen Ausbeuten

zum entsprechenden Heterocyclus. Der Grund liegt in der unterschiedlichen Reaktivität der beiden nucleophilen Zentren (Metall und Chalkogen) des Anions, die beim Schwefelanalogen weitgehend ausgeglichen ist. In jedem Fall findet zuerst ein Angriff am nucleophileren Metall unter Bildung eines σ-Propyl-Komplexes statt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (20°C) tritt jedoch sofort β-H-Eliminierung unter Entstehung eines negativ geladenen Hydridokomplexes ein. Entsprechendes wird auch beim Rhenium beobachtet[96-98].



(7)

Aus dem Reaktionsgemisch wurde ein fünfgliedriger, rein anorganischer Heterocyclus mit Mn-Mn-Bindung isoliert, der durch Dimerisierung und gleichzeitiger Wasserabspaltung aus $[(OC)_4HMnP(CH_3)_2O]^-$ entsteht:



(8)

Die gelbe, kristalline Verbindung $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$ löst sich in allen üblichen organischen Solventien und zersetzt sich selbst unter Luftsauerstoff nur langsam. Ein weiterer Abbau des primär gebildeten σ-Alkylkomplexes kann durch einen nucleophilen Angriff von Br^- oder noch nicht umgesetztem $[(OC)_4MnP(CH_3)_2]^{2-}$ erfolgen[99,100].

2.1.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$

Im Massenspektrum von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$ beobachtet man eine mehr oder weniger schrittweise Eliminierung aller CO-Moleküle bis zum CO-freien Fragment (vgl. Tab. 4). Erst dann findet eine Spaltung der Mn-P-Bindung statt.

Tab. 4. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$ (I = relative Intensität, bezogen auf den stärksten Peak mit I = 100 %; Temperatur der Ionenquelle 200°C, Elektronenenergie 70 eV)

m/e	I	Zuordnung
472	25,7	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_8\}^+$
444	10,0	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_7\}^+$
388	6,1	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_5\}^+$
360	35,7	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_4\}^+$
332	34,3	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_3\}^+$
304	59,3	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)_2\}^+$
276	54,3	$\{(MnP(CH_3)_2)_2(CO)\}^+$
248	100,0	$\{(MnP(CH_3)_2)_2\}^+$
193	63,6	$\{MnP(CH_3)_2OP(CH_3)_2\}^+$
178	30,0	$\{MnP(CH_3)_2OPCH_3\}^+$
132	35,0	$\{MnP(CH_3)_2O\}^+$

Das IR-Spektrum (vgl. Abb. 6) ist bezüglich der CH_3-Deformations- und Valenzschwingungen sowie ν_{as}(P-O-P) mit den entsprechenden Spektren von $[-(OC)_4MnP(CH_3)_2O-]_2$[108] und $[(OC)_4BrMnP(CH_3)_2]_2O$[109] vergleichbar. ν_{as}(P-O-P) erscheint mit starker Intensität bei 847 cm^{-1} und ist infolge der Winkeldeformation gegenüber ähnlichen Metallcarbonyl-Komplexen langwellig verschoben[109]. Die vorhandenen IR-spektroskopischen Daten sprechen eindeutig für das in Abb. 5 wiedergegebene Strukturmodell. Von den insgesamt zu erwartenden sieben IR-aktiven C-O-Schwingungen der irreduziblen Darstellung 3 A_1 + 3 B_1 + B_2 sind im 5µ-Bereich nur sechs aufgelöste Banden [(2067 m, 2002 st, 1991 m-st, 1986 sst, 1960 st und 1939 cm^{-1} st (in n-Hexan)] sichtbar.

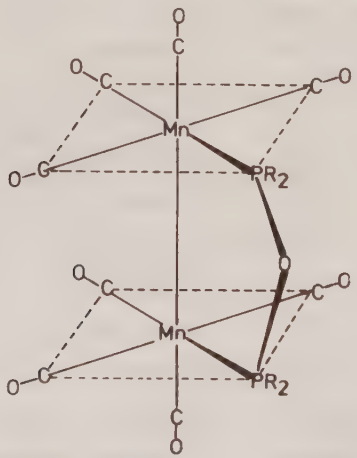


Abb. 5. Strukturmodell für $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$

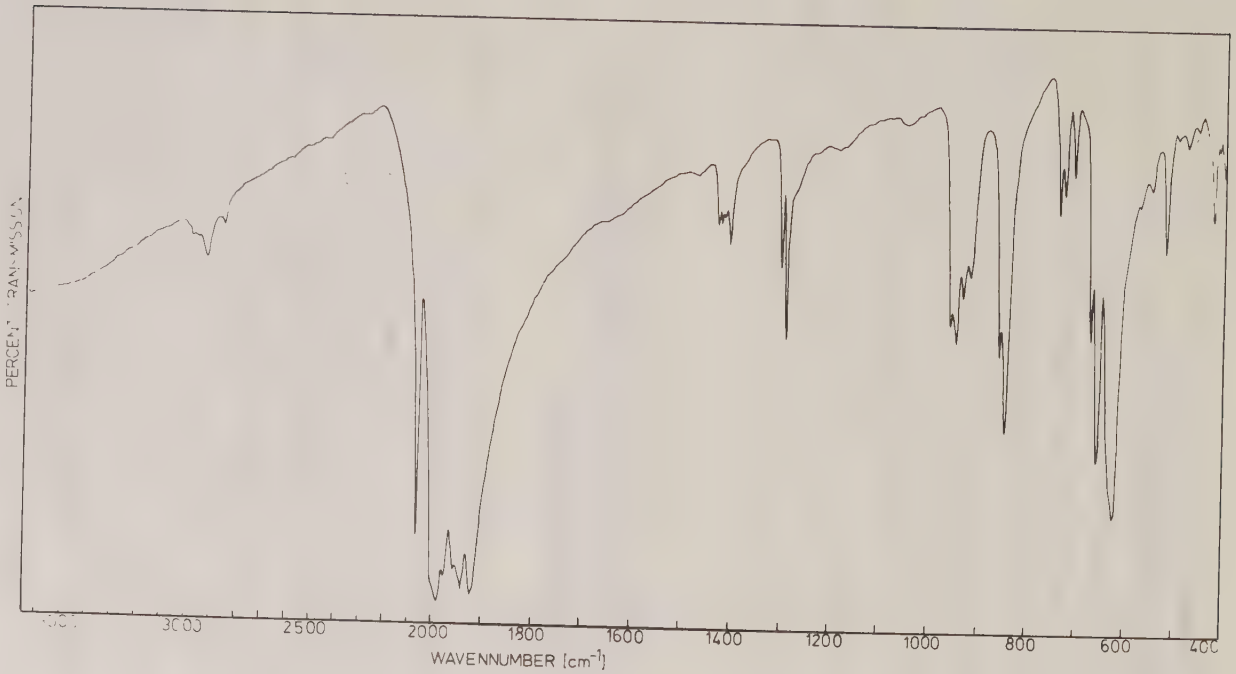
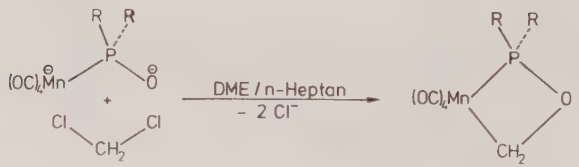


Abb. 6. IR-Spektrum von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2O}$ (von 400 - 3600 cm^{-1}; in KBr)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum (in C_6D_6, int. Standard TMS) von $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2}O$ beobachtet man ein Pseudotriplett mit den relativen Intensitäten von 1:0,6:1 bei 1,18 ppm. Die beiden $P(CH_3)_2$-Gruppen bilden ein $X_6AA'X'_6$-Spinsystem, da die Methylprotonen mit beiden Phosphoratomen, welche zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind, koppeln[110]. Die Summe der beiden Kopplungskonstanten J_{PCH} und J_{POPCH} entspricht dem Abstand der beiden äußeren Linien des auftretenden Pseudotripletts und beträgt 6,4 Hz. Die Höhe der inneren Linie stellt dabei ein ungefähres Maß für die Größe der P-P-Kopplung dar[111].

2.2. Kationische Alkylierung von $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ mit Dichlormethan und verschiedenen Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten)

Bei der Einwirkung von Dichlormethan auf die hochreaktiven Mangankomplexe $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ (R = CH_3, Ph) mit zwei nucleophilen Zentren in einem Gemisch aus Dimethoxyethan und n-Heptan bilden sich die farblosen, in organischen Solventien leicht löslichen, trotz hoher Ringspannung thermisch überraschend stabilen Manganacyclobutan-Derivate $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2}$[112,113]:

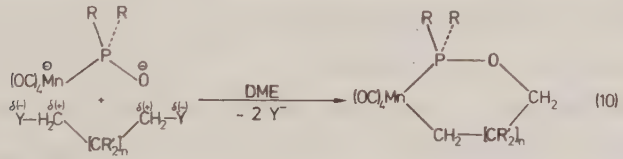


(9)

R = CH_3, Ph

Wegen der ungünstigen Abgangsgruppe (hier Cl^-) erfordert die Ringbildung eine relativ lange Reaktionszeit. Zersetzungsreaktionen wie sie bei der Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ mit 1,3-Dibrompropan auftreten (vgl. Kapitel 2.1.1) sind durch das Fehlen einer β-CH_2-Gruppe ausgeschlossen.

Für die Synthese höhergliedriger Ringsysteme eignen sich vor allem die Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) Y-CH_2-$(CR'_2)_n$-CH_2-Y (Y = CF_3SO_3; R' = H: n = 0 - 3; R' = CH_3: n = 1). Läßt man diese bei 20°C auf $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ in DME einwirken, so entstehen fünf- bis achtgliedrige Manganacycloaliphaten in unterschiedlichen Ausbeuten[113-116]:



(10)

Y = CF_3SO_3

R = CH_3, Ph

R' = H n = 0-3

R' = CH_3 n = 1

Bei der angegebenen Temperatur werden die unterschiedlich nucleophilen Zentren in $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ von den endständigen, durch CF_3SO_3-Reste stabilisierten, carbeniumartigen C-Atomen fast gleichzeitig angegriffen. Dieser Pseudosynchronmechanismus ist notwendig, um β-Wasserstoff-Übertragung oder andere Zersetzung zu verhindern. Der Ablauf der Reaktion und die Ausbeuten sind im hohen Maße von der Art und Stabilität des betreffenden α,ω-Alkandiylbis(trifluor-

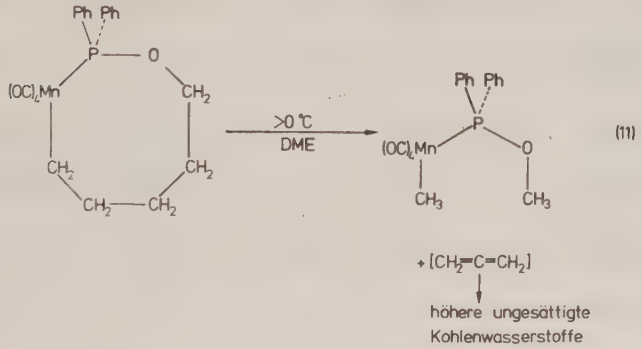
methansulfonats) abhängig.

Die Einwirkung von $CF_3SO_2OCH_2CH_2OSO_2CF_3$ auf $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ liefert den fünfgliedrigen Metallacyclus $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2}$ nur in äußerst geringen Ausbeuten. Ursache hierfür ist die gegenüber anderen Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) (vgl. Kapitel 5) erhöhte Stabilität, welche den für den erfolgreichen Ringschluß notwendigen Pseudosynchronmechanismus erschwert, der eine β-Wasserstoff-Eliminierung verhindert. Ethandiyl-Derivate mit anderen Substituenten als CF_3SO_3 in 1.2-Position führten ebenso zu keinem größeren Erfolg. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2}$ ließ sich anhand seines charakteristischen IR-Spektrums im 5µ-Bereich durch Vergleich mit anderen Manganacycloalkanen (vgl. Tab. 5) jedoch eindeutig identifizieren.

Die Reaktion von $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ (R = CH_3, Ph) mit $CF_3SO_2OCH_2CR_2CH_2OSO_2CF_3$ (R = H, CH_3) bzw. $(CH_2)_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$ führt zu sechs- und siebengliedrigen Manganacycloalkanen in guten bis sehr guten Ausbeuten. $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2(CH_2)_nCH_2}$ (n = 1, 2) und $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ stellen farblose, sehr flüchtige, bei Raumtemperatur im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten dar, die sich in unpolaren und polaren organischen Solventien gut lösen. Bei den P-phenylsubstituierten Manganacyclohexanen bzw. -heptanen $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2(CH_2)_nCH_2}$ (n = 1, 2) bzw. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ handelt es sich um farblose, kristalline Verbindungen, die sich im Hochvakuum bei ca. 100°C unter teilweiser Zersetzung sublimieren lassen. Sie lösen sich ebenfalls gut in allen gebräuchlichen organischen

Lösungsmitteln und weisen eine relativ hohe thermische Beständigkeit auf.

Aus $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ und $CH_2(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ wurde schließlich auch versucht, den achtgliedrigen Heterocycloaliphaten $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ darzustellen. Hier stößt man an die Grenze der Stabilität. Das Manganacyclooktan, dessen Existenz massenspektroskopisch eindeutig nachgewiesen wurde, zersetzt sich bereits unterhalb 0^oC unter Bildung von $CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$:



(11)

Gaschromatische "Headspace"-Untersuchungen deuten auf höhergliedrige ungesättigte Kohlenwasserstoffe hin, die wahrscheinlich aus einer Folgereaktion des formell zuerst entstehenden Allens oder dessen Isomeren Propin resultieren. Das Auftreten von $CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$ spricht für eine Spaltung der α-C-C-Bindung.

Mit der Darstellung und Zersetzung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ ist es zum ersten Mal am Beispiel eines Manganacycloaliphaten gelungen, unter milden Bedingungen eine α-C-C-Bindungsspaltung wie sie beim

Zerfall von Metallacycloalkanen der IV. und V. Nebengruppe auftreten, nachzuweisen. Der Grund für die Instabilität des Manganacyclooktans dürfte vor allem in der Ringgröße und damit in der Ringspannung zu suchen sein. Ähnliche Zerfallsreaktionen werden auch bei Rhenacycloheptanen beobachtet[98]. Versuche, einen dreizehngliedrigen Manganacycloaliphaten aus $Na_2[(OC)_4PPh_2O]$ mit $(CF_3SO_2OCH_2)_2(CH_2)_8$ zu erhalten, verliefen erfolglos.

Die sechs-, sieben- und achtgliedrigen Manganacycloalkane sind im Massenspektrum durch ein einheitliches Fragmentierungsschema gekennzeichnet. Erst nachdem alle CO-Liganden schrittweise eliminiert sind, werden die Alkylreste $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ und $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ in einem Zuge abgespalten. Bei den Manganacyclobutanen $(OC)_4\overline{MnPR_2OCH_2}$ wird der Abbau durch die Abspaltung von CH_2O eingeleitet, erst anschließend findet ein schrittweiser Austritt der CO-Gruppen statt.

2.3 Diskussion der IR-Spektren

Die IR- (vgl. Tab. 5 und Abb. 7) und Raman-Spektren (vgl. Tab. 6 und Abb. 9) der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPR_2O(CH_2)_n}$ bzw. $(CO)_4\overline{MnPR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, Ph; n = 1 - 4) und $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ sind im 5µ-Bereich durch je vier scharfe Absorptionen charakterisiert, die für cis-ständige, terminale CO-Gruppen sprechen. Bei den Cyclobutan-Derivaten $(OC)_4\overline{MnPR_2OCH_2}$ (vgl. Abb. 7 und Abb. 8) ist eine Verschiebung von ν(C-O), bedingt durch den I-Effekt der CH_2O-Gruppe, nach höheren Wellenzahlen zu beobachten.

Tab. 5. ν(C-O)-, ν_{as}(P-O-C)- und ν_{as}(P-S-C)-Schwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PR_2O(CH_2)_n}$ (R = CH_3: n = 1, 3, 4; R = Ph: n = 1 - 4), $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, Ph) und $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$

Verbindung		Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2}$	2066 m-st [a]	$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$	2070 m [a]	ν(C-O)
	1994 m-st		1996 m-st	
	1974 sst		1985 sst	
	1963 st-sst		1968 st-sst	
	858 m [b,c]		867 m [c]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$	2062 m [a]	$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	2058 m-st [a]	ν(C-O)
	1995 st		1992 st	
	1976 sst		1970 sst	
	1944 st		1945 st-sst	
			1025 m [d]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	2061 m-st [a]	$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	2057 m-st [a]	ν(C-O)
	1994 st		1991 st	
	1977 sst		1966 sst	
	1946 st		1942 st-sst	
	1020 m [c]		1020 s [c]	ν_{as}(P-O-C)

Fortsetzung von Tab. 5.

Verbindung		Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	2059 m [a]	$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	2058 m [a]	ν(C-O)
	1995 st		1991 st	
	1973 sst		1970 st	
	1943 st		1945 st	
	1028 m [c]		1022 m [d]	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	2062 m [a]	$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$	2060 m [a]	ν(C-O)
	1996 st		1992 st	
	1976 sst		1974 sst	
	1944 st		1946 st	
	1027 m-st [c]			ν_{as}(P-O-C)
			502 m [d]	ν_{as}(P-S-C)

a) n-Hexan b) + CH_2 c) KBr d) Film

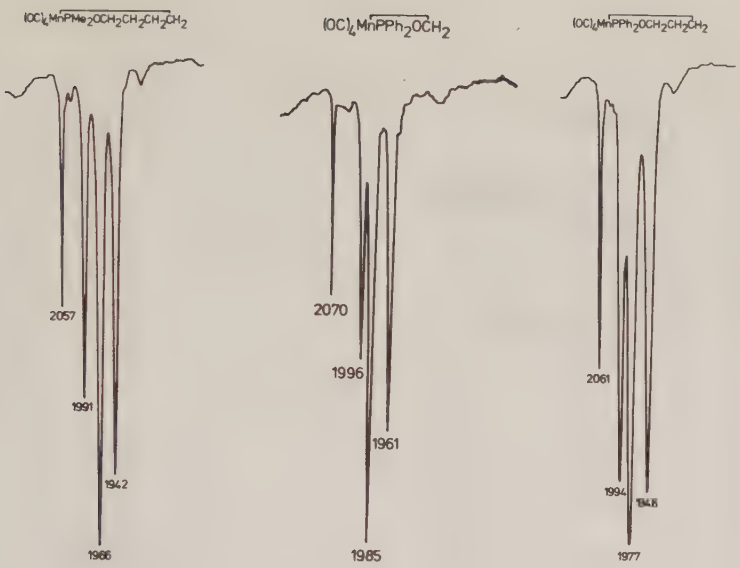


Abb. 7. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 3) und $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (in n-Hexan)

Die antisymmetrischen P-O-C-Valenzschwingungen werden oberhalb 1000 cm^{-1} (vgl. Tab. 5) zugeordnet. Lediglich bei den Cyclobutan-Derivaten $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2}$ erscheint ν_{as}(P-O-C) infolge der Winkeldeformation langwellig verschoben bei 858 bzw. 867 cm^{-1} (vgl. Abb. 8). Für das Vorliegen einer P-S-C-Bindung in $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ spricht eine Bande bei 502 cm^{-1} [66].

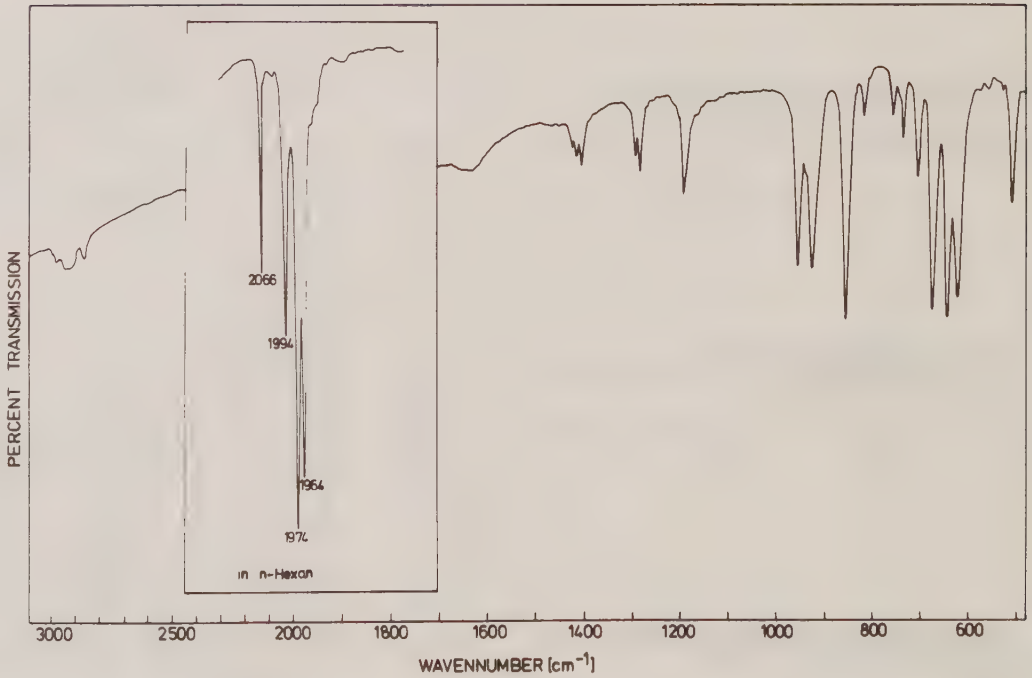


Abb. 8. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2}$ (von 500 - 3000 cm^{-1}, Phase: KBr; von 1800 - 2200 cm^{-1}, Phase: n-Hexan)

Tab. 6. ν(C-O)- und ν_{as}(P-O-C)-Schwingungen (cm^{-1}) in den Raman-Spektren der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 3, 4) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Verbindung		Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$	2064 st	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$	2051 m-st	ν(C-O)
	1990 st-sst		1980 st	
	1968 st-sst		1962 sst	
	1930 st		1920 st	
			1030 s	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	2055 m-st	$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	2048 m	ν(C-O)
	1977 sst		1980 m	
	1966 s-m		1956 m-st	
	1918 st-sst		1917 m-st	
	1026 s		1028	ν_{as}(P-O-C)

Phase: Festkörper

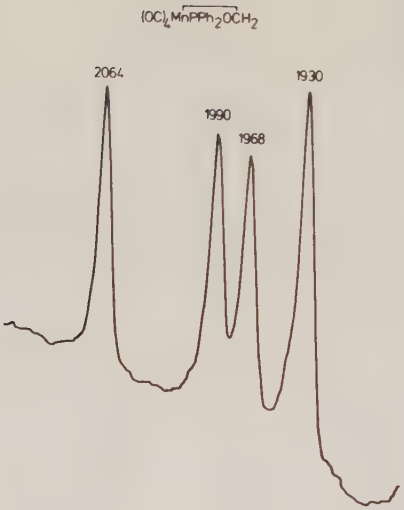


Abb. 9. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im Ramanspektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ (Festkörper)

2.4. Diskussion der ^1H-, ^{13}C-{^1H}- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren

Die Analyse der ^1H-NMR-Spektren (vgl. Tab. 7 und Tab. 8) wurde durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen und Doppelresonanzexperimente erleichtert. Die Signale aller metall- und chalkogenbenachbarten CH_2-Protonen sind durch ^{31}P-Kopplung zusätzlich aufgespalten. Die Spektren der P-methylsubstituierten Manganacycloalkane enthalten ferner noch ein sehr intensives Dublett bei ca. 1,2 ppm, das auf die $P(CH_3)_2$-Gruppen zurückzuführen ist. Bei den P-phenylsubstituierten Heterocyclen erscheinen die Signale der aromatischen Protonen erwartungsgemäß bei tiefstem Feld.

In C_6D_6 erhält man zwei gut aufgelöste Multipletts bei 6,9 bzw. 7,6 ppm, wobei die o-ständigen Wasserstoffatome bei tieferem , die m- und p-ständigen bei höherem Feld absorbieren[117].

Die CH_2-Resonanzen der Cyclobutan-Derivate treten bei überraschend tiefem Feld auf, wobei die geringen Kopplungskonstanten $^3J_{HP}$ auf die starke Deformation der Bindungswinkel zurückzuführen sind[118]. Die bemerkenswerte Tieffeldverschiebung ist sicherlich nicht nur auf den starken Elektronenzug des Sauerstoffs zurückzuführen. Ebenso können das Auftreten von Ringspannungs- und Anisotropieeffekten der M-C≡O-Gruppen einen Einfluß auf die CH_2-Protonen ausüben.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Manganacyclohexane $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, Ph) sind für die endständigen Methylenprotonen jeweils ein Sextett und für die mittelständigen je ein Nonett zu erwarten. Tatsächlich findet man zwei Sextetts und ein Multiplett (vgl. Abb. 11) bzw. aufgrund gleicher $^3J_{HH}$-Kopplung ein Pseudoquintett (R = CH_3).

Zur besseren Interpretation der ^{1}H-NMR-Spektren der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (R = CH_3, Ph) mußten Doppelresonanzexperimente durchgeführt werden. In Abb. 10 ist dies am Beispiel des ^{1}H-NMR-Spektrums von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ verdeutlicht.

Im Spektrum I sind die ursprünglichen CH_2-Resonanzen des siebengliedrigen Heterocycloaliphaten abgebildet. Aufgrund der chemischen Verschiebung entspricht die Signalgruppe A den P-OCH_2-Protonen. Wird dieses Signal durch Einstrahlen der entsprechenden Entkopplungsfrequenz ausgeblendet, d.h.

für die anderen Protonen magnetisch nicht mehr wahrnehmbar, so erhält man Spektrum II. In diesem Fall bleiben die Resonanzsignale B und D in ihrer ursprünglichen Form erhalten, während C eine Triplett-Struktur aufweist. Die Methylengruppen A und C müssen also benachbart sein. Bei der Entkopplung des bei höchstem Feld absorbierenden Signals resultiert ein Triplett für B (vgl. Sepktrum III). Hieraus ergibt sich, daß D und B in der Alkylkette des Heterocyclus nebeneinander vorliegen und infolge der Hochfeldverschiebung die Methylengruppe D an das Mangan gebunden ist. Damit können alle Absorptionen im ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}CH_2$ zugeordnet werden. Zur Ermittlung der $^3J_{HP}$-Kopplungskonstanten wurden die Doppelresonanzversuche IV und V durchgeführt, deren Ergebnisse die getroffenen Zuordnungen voll bestätigen.

Ein Dublett bei ca. 3,2 ppm und ein intensives Singulett bei ca. 0,9 ppm kennzeichnen die ^{1}H-NMR-Spektren der Manganacyclohexane $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2C(CH_3)_2}CH_2$ (R = CH_3, Ph). Die Resonanzsignale der metallbenachbarten Methylenprotonen sind jeweils von einer Absorption der $C(CH_3)_2$-Gruppierung teilweise überdeckt. Erst durch ein Doppelresonanzexperiment konnte die Dublett-Struktur sichtbar gemacht und die Kopplungskonstanten ermittelt werden.

Das schwefelhaltige Manganacyclohexan $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2}CH_2$ zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum bis auf das Protonensignal der metallgebundenen CH_2-Gruppe - hier erscheint nur ein Triplett - das gleiche Aufspaltungsmuster wie das niedrigere Sauerstoffhomologe. Die Triplett-Struktur des Mn-CH_2-Fragments läßt auf eine kleine $^3J_{HP}$-Kopplungs-

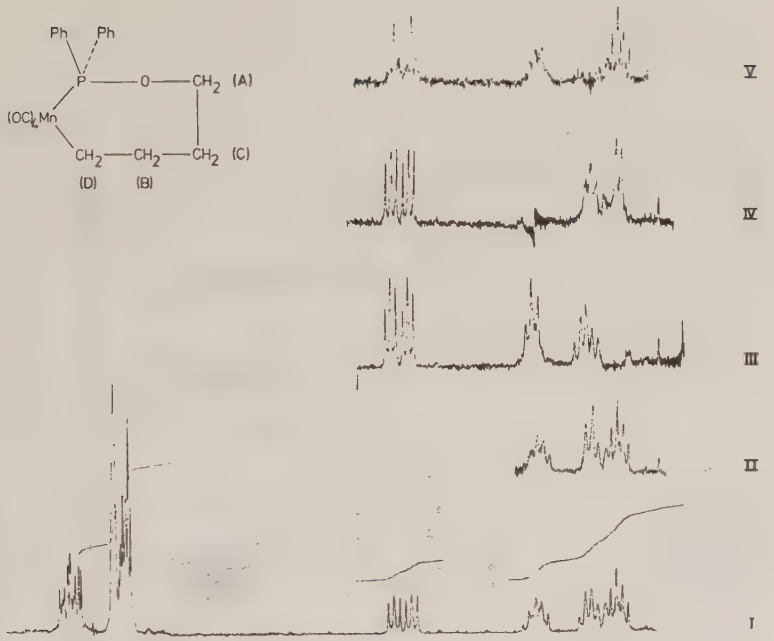


Abb. 10 "Doppelresonanz"-^{1}H-NMR-Spektren von
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

konstante schließen, wodurch das erwartete Sextett nicht aufgelöst wird und als Triplett erscheint.

Während die Kopplungskonstanten $^{3}J_{HH}$ innerhalb der verschiedenen Manganacycloalkane fast unverändert bleiben, findet man bei den $^{3}J_{HP}$-Wechselwirkungen, insbesondere über das Mangan hinweg, je nach Ringgröße deutliche Unterschiede. Für das Aufstellen einer Karplus-Relation ähnlichen Abhängigkeit Kopplungskonstante/Bindungswinkel bzw. -länge reicht

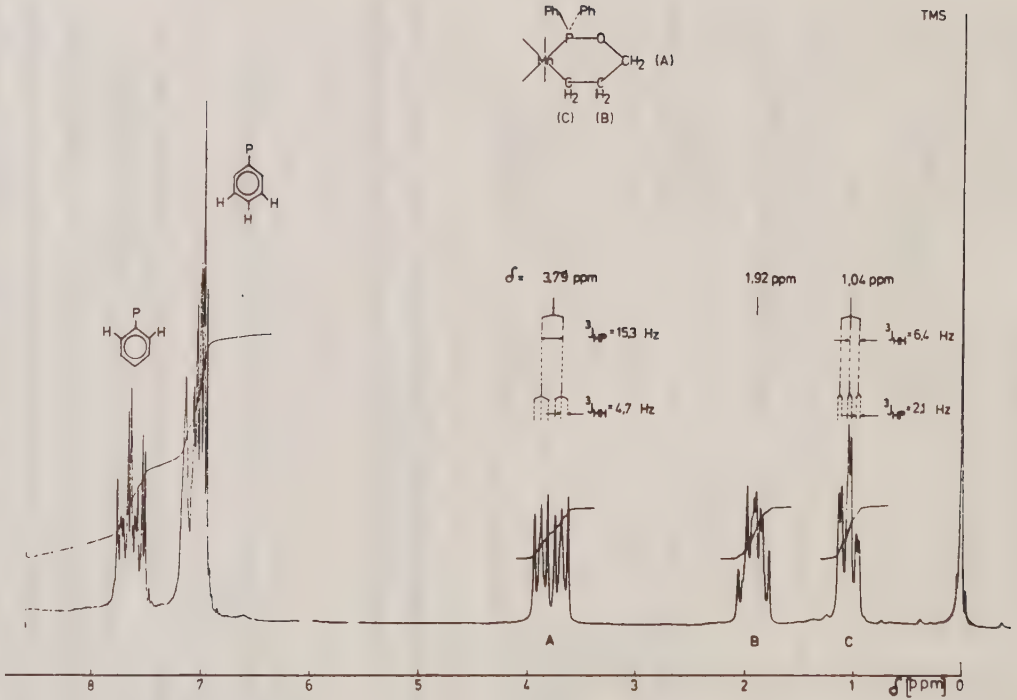


Abb. 11. ^{1}H-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$, (in C_6D_6, int. Standard TMS)

das vorhandene experimentelle Material noch nicht aus.

Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ gehen die erwarteten chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten hervor (vgl. Abb. 12). Eine Wechselwirkung $^2J_{CP}$ über das Sauerstoffatom tritt nicht auf, dafür ist eine $^3J_{CP}$-Kopplung zu beobachten.

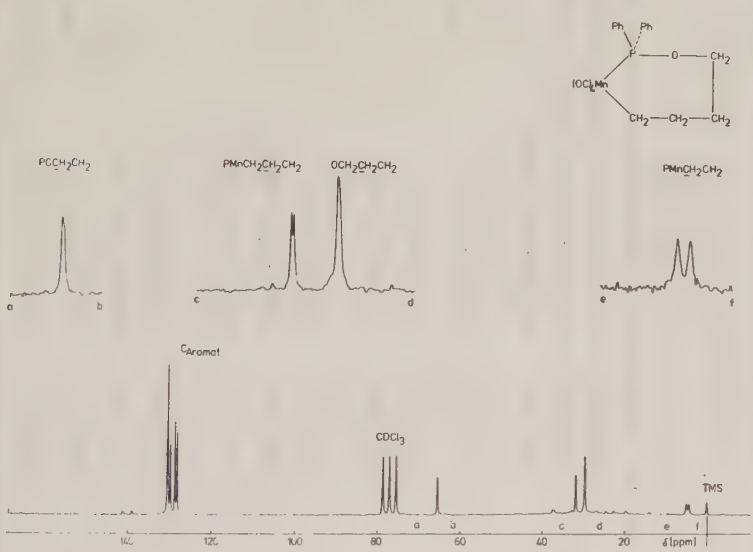


Abb. 12. ^{13}C-{^1H}-NMR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Tab. 7. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 2, 4) und von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$	4,80 (d)	$C\underline{H}_2$-O-P/$C\underline{H}_2$-Mn-P	$^3J_{HP}$ = 5,7	
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$	3,79 (d,t)	P-O-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 15,3	$^3J_{HH}$ = 4,7
	1,92 (m)	CH_2-$C\underline{H}_2$-CH_2		
	1,04 (t,d)	P-Mn-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,4	$^3J_{HP}$ = 2,1
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	3,49 (d)	P-O-$C\underline{H}_2$-$C(CH_3)_2$	$^3J_{HP}$ = 16,7	
	1,04 (d)	P-Mn-$C\underline{H}_2$-$C(CH_3)_2$	$^3J_{HP}$ = 1,5	
	0,96 (s)	CH_2-$C(C\underline{H}_3)_2$-CH_2		
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	3,77 (d,t)	P-O-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 16,2	$^3J_{HH}$ = 5,1
	2,19 (q)	Mn-CH_2-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,0	
	1,58 (q)	O-CH_2-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,0	
	1,25 (q)	P-Mn-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,8	$^3J_{HP}$ = 5,6

Tab. 8. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 3, 4), $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und von $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ (in C_6D_6, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2}$	4,37 (d)	$C\underline{H}_2$-O-P/$C\underline{H}_2$-Mn-P	$^3J_{HP}$ = 5,9
	1,07 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 8,5
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	3,40 (d,t)	P-O-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 15,2 $^3J_{HH}$ = 4,9
	1,70 (m)	CH_2-$C\underline{H}_2$-CH_2	
	1,21 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6,8
	0,88 (t,d)	P-Mn-$C\underline{H}_2$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,2 $^3J_{HP}$ = 2,9
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	3,17 (d)	P-O-$C\underline{H}_2$-$C(CH_3)_2$	$^3J_{HP}$ = 17,0
	1,27 (d)	$P(C\underline{H}_3)_2$	$^2J_{HP}$ = 6,8
	0,89 (d)	P-Mn-$C\underline{H}_2$-$C(CH_3)_2$	$^3J_{HP}$ = 2,5
	0,86 (s)	$C(C\underline{H}_3)_2$	

Fortsetzung von Tab. 8

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	3,58 (d,t)	P-O-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HP}$ = 15,3	$^3J_{HH}$ = 5,6
	2,02 (q)	Mn-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HH}$ = 5,6	
	1,39 (q)	O-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HH}$ = 5,6	
	1,25 (d)	P(C<u>H</u>$_3$)$_2$	$^2J_{HP}$ = 6,8	
	1,02 (q)	P-Mn-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HH}$ = 5,0	$^3J_{HP}$ = 5,0
$(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$	2,28 (d,t)	P-S-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HP}$ = 14,8	$^3J_{HH}$ = 5,0
	1,81 (q)	CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HH}$ = 6,4	
	1,25 (d)	P(C<u>H</u>$_3$)$_2$	$^2J_{HP}$ = 7,1	
	0,92 (t)	P-Mn-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$	$^3J_{HH}$ = 6,0	

In den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Manganacycloalkane tritt jeweils ein breites, im Vergleich zu den zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$, tieffeldverschobenes Signal auf. Die Tieffeldverschiebung nimmt dabei bemerkenswerterweise mit steigender Ringgröße zu. Durch die Ringbildung wird der Phosphor magnetisch entschirmt, was auch an phosphorhaltigen Platinacyclen beobachtet wurde[119].

Tab. 9. Chemische Verschiebungen δ (ppm) in den $^{31}P-\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Mangancycloalkane $(OC)_4\overline{MnPR_2O(CH_2)}_n$ (n = 1, 3, 4; R = CH_3, Ph), $(OC)_4\overline{MnPR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3, Ph) und $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ (in THF, ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O)

Verbindung	Chemische Verschiebungen
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$	118,1
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$	147,5
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	150,5
$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	164,6
$(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$	154,5
$(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$	161,3
$(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$	163,9
$(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$	62,4

2.5. Diskussion der Kristallstrukturen der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 1, 3, 4) und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Wie die bisherigen Ergebnisse, insbesondere die Synthese und der leichte Zerfall von Manganacyclooktan gezeigt haben, ist die Stabilität von manganhaltigen Cycloaliphaten stark von der Ringgröße abhängig. Neben den üblichen monomolekularen Zerfallsmechanismen wie die β-Wasserstoff-Übertragung, kommt sicherlich der Ringspannung eine nicht unerhebliche Rolle zu. Es lag daher nahe, von den neu dargestellten Manganacycloalkanen, soweit als möglich, Röntgenstrukturanalysen durchzuführen, um Aufschlüsse über Bindungsabstände und -winkel zu erhalten.

2.5.1. Struktur von $(CO)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ besteht aus einem $Mn(CO)_4$-Rest, an den eine PPh_2O-Gruppe gebunden ist (vgl. Abb. 13). Geschlossen wird der verzerrt sesselförmige Sechsring, welcher mit dem entsprechenden Rhenacyclohexan, dessen Struktur kürzlich bestimmt wurde[97], isomorph ist, durch drei aliphatische C-Atome, von denen das mittlere C-Atom zwei Methylgruppen trägt. Von der durch die Atome O(1), P(2), C(4) und C(5) gebildeten Ebene ist C(6) 70 pm entfernt, während Mangan mit 1 pm Abweichung noch fast in dieser Ebene liegt. Die Diederwinkel betragen 118,6° und 177,8°. Der Abstand der M-C-σ-Bindung in $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ ist größer als

im Pentacarbonyl(methyl)mangan[129] und vergleichbar mit demjenigen in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$[115] (vgl. Tab. 10). Damit wird auch der gegenüber den anderen Mn-CO-Gruppen geringere Mn(3)-C(9)-Abstand zum trans-ständigen CO-Liganden verständlich. Ebenso wie die beiden zum Sechsring leicht abgewinkelten CO-Gruppen um zwei d_π-Orbitale konkurrieren, was zu schwächeren Rückbindungen führt, findet auch C(11) mit dem trans-ständigen Phosphor einen (schwachen) π-Akzeptor vor, so daß Mn(3)-C(10), Mn(3)-C(11) und Mn(3)-C(12) einen größeren Abstand besitzen.

Die Deformation des Mangan-Koordinationspolyeders entspricht den Erwartungen: die Winkel, an denen sich Phosphor mit den raumfüllenden Phenylresten und das näher am Mangan befindliche Atom C(9) beteiligen, sind vergrößert, diejenigen mit C(4) dagegen deutlich verkleinert. Die Raumbeanspruchung des $Mn(CO)_4$-Restes beeinflußt die Koordinationstetraeder seiner Nachbarn P(2) und C(4) dahingehend, daß die Winkel, an denen Mangan beteiligt ist, erweitert, alle übrigen am Phosphor dagegen verkleinert werden.

Die erhebliche Aufweitung des Tetraederwinkels am C(4)-Atom (122,0°) wird zusätzlich dadurch verständlich, daß die Winkel an C(6), bedingt durch die Abweichung aus der Ebene, und an C(5), verursacht durch den sterischen Effekt der beiden Methylgruppen, nur eine geringe Vergrösserung erfahren. Die übrigen Bindungslängen und Winkel besitzen die für diese Struktur zu erwartenden Werte[121-124].

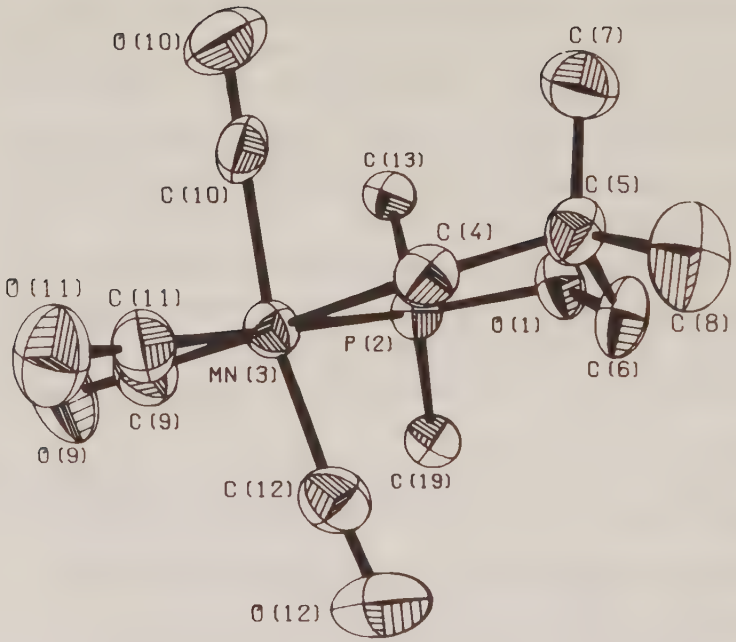


Abb. 13a. ORTEP-Bild des Manganacycloalkans $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

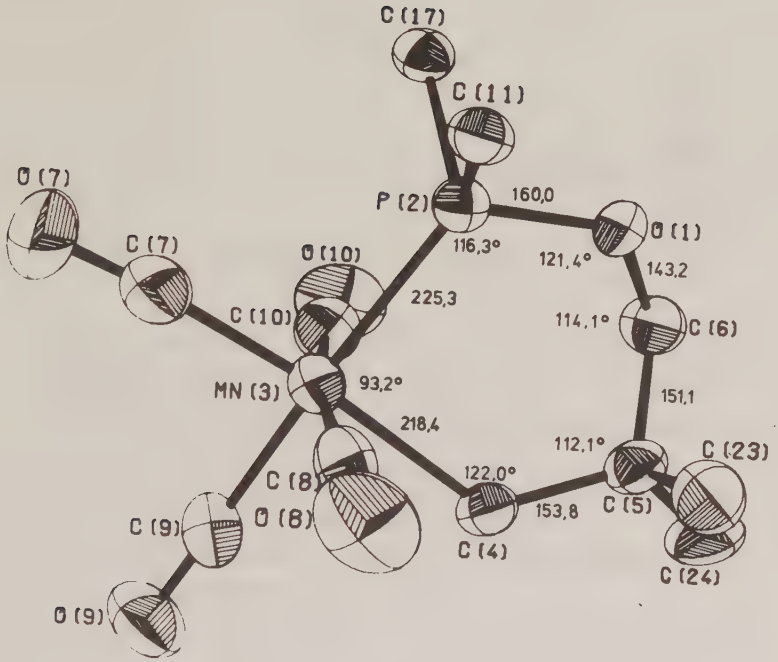


Abb. 13b. Aufsicht eines ORTEP-Bildes des Manganacycloalkans $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$

Tab. 10. Abstände und Winkel im Mangancycloalkan $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 13. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen

Bindung	pm	Bindung	pm
O(1)-P(2)	160,0(5)	Mn(3)-C(9)	179,3(9)
P(2)-Mn(3)	225,2(2)	Mn(3)-C(10)	184,6(8)
Mn(3)-C(4)	218,7(7)	Mn(3)-C(11)	182,8(8)
C(4)-C(5)	153,8(10)	Mn(3)-C(12)	183,4(8)
C(5)-C(6)	151,2(9)	C(5)-C(7)	151,5(12)
C(6)-O(1)	143,4(11)	C(5)-C(8)	153,2(14)

Winkel	Grad	Winkel	Grad
C(6)-O(1)-P(2)	121,5(5)	C(4)-Mn(3)-C(9)	173,9(3)
O(1)-P(2)-Mn(3)	116,3(2)	C(4)-Mn(3)-C(10)	84,5(3)
P(2)-Mn(3)-C(4)	93,1(2)	C(4)-Mn(3)-C(11)	83,3(3)
Mn(3)-C(4)-C(5)	122,0(5)	C(4)-Mn(3)-C(12)	83,7(3)
C(4)-C(5)-C(6)	112,1(6)	C(9)-Mn(3)-C(10)	96,0(4)
C(5)-C(6)-O(1)	114,0(7)	C(9)-Mn(3)-C(11)	90,5(4)
O(1)-P(2)-C(13)	100,0(3)	C(9)-Mn(3)-C(12)	96,1(4)
O(1)-P(2)-C(19)	101,0(3)	C(10)-Mn(3)-C(11)	91,0(3)
Mn(3)-P(2)-C(13)	117,0(2)	C(10)-Mn(3)-C(12)	167,7(3)
Mn(3)-P(2)-C(19)	116,6(2)	C(11)-Mn(3)-C(12)	90,8(3)
C(13)-P(2)-C(19)	103,2(3)	C(4)-C(5)-C(7)	113,2(6)

Fortsetzung von Tab. 10.

Winkel	Grad	Winkel	Grad
P(2)-Mn(3)-C(9)	93,0(3)	C(4)-C(5)-C(8)	107,4(7)
P(2)-Mn(3)-C(10)	89,7(2)	C(6)-C(5)-C(7)	109,2(7)
P(2)-Mn(3)-C(11)	176,3(3)	C(6)-C(5)-C(8)	104,8(6)
P(2)-Mn(3)-C(12)	87,7(3)	C(7)-C(5)-C(8)	109,8(8)

2.5.2. Struktur von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$

Mit Diederwinkeln von 130,6° und 164,2° besitzt $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ eine verzerrte Sesselkonformation (vgl. Abb. 14). Der Mn(3)-C(4)-Abstand ist größer als in $CH_3Mn(CO)_5$[120], sowie in dem fünfgliedrigen Manganacyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$[124] (vgl. Tab. 11). Für die in trans-Stellung zu einer CO-Gruppe befindlichen Mn(3)-P(2)-Bindung ist der gefundene Wert von ca. 227 pm recht klein. Alle C-C-, C-O- und P-O-Abstände innerhalb des Ringes entsprechen Einfachbindungen[125,126]. Die zu den Ringatomen C(4) und P(2) trans-ständigen CO-Gruppen sind näher am Mangan, als die in Richtung zum Heterocyclus abgewinkelten axialen CO-Moleküle. Auf eine hohe Ringspannung deuten die starken Abweichungen der Winkel an C(4), C(5) und O(1) vom Tetraederwinkel hin. Die Deviation von C(6) aus der durch C(4), C(5), O(1) und P(2) gebildeten Ebene bewirkt eine deutlich geringere Verzerrung. Die Winkel am Phosphor, an denen Mangan beteiligt ist, sind erwartungsgemäß zuungunsten der anderen sehr viel größer als 109°.

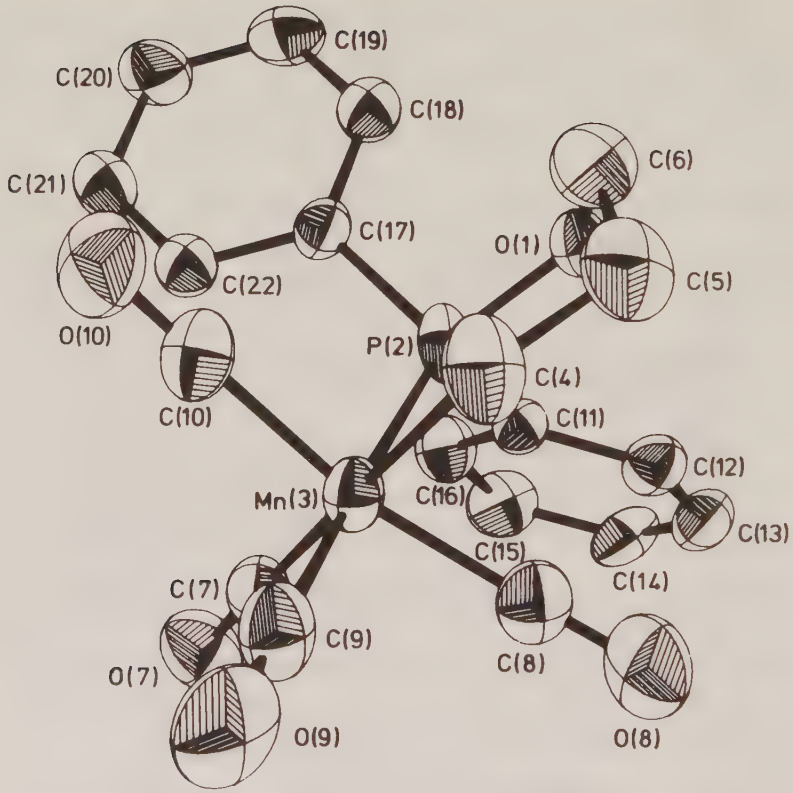


Abb. 14a. ORTEP-Bild des Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$. Die Blickrichtung ist von der ab-Ebene aus um -10^{o} in der a-Achse und um 10^{o} in der b-Achse gedreht. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

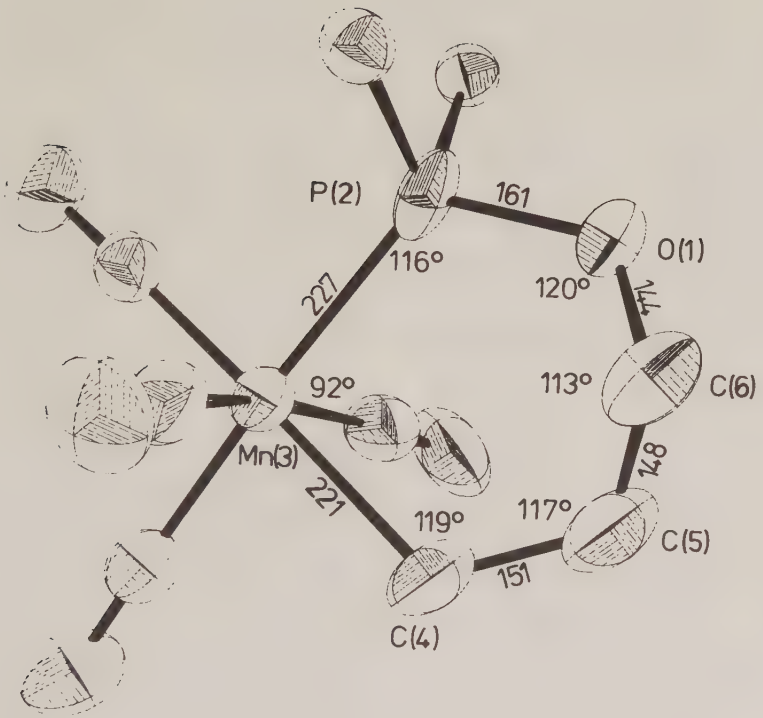


Abb. 14b. Aufsicht eines ORTEP-Bildes des Manganacycloalkans $(CO)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$

Tab. 11. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 13.; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
O(1)-P(2)	161,1(2)	Mn(3)-C(9)	182,3(5)
O(1)-C(6)	144,4(4)	Mn(3)-C(10)	183,7(4)
P(2)-Mn(3)	227,1(1)	C(4)-C(5)	151,8(7)
P(2)-C(11)	181,9(3)	C(5)-C(6)	148,0(7)
P(2)-C(17)	182,4(4)	C(7)-O(7)	114,8(4)
Mn(3)-C(4)	221,0(3)	C(8)-O(8)	113,5(6)
Mn(3)-C(7)	181.3(4)	C(9)-O(9)	114,1(6)
Mn(3)-C(8)	183,8(4)	C(10)-O(10)	114,0(5)

Winkel	Grad	Winkel	Grad
P(2)-O(1)-C(6)	120,2(2)	C(4)-Mn(3)-C(10)	82,5(2)
O(1)-P(2)-Mn(3)	116,4(1)	C(7)-Mn(3)-C(8)	97,1(2)
O(1)-P(2)-C(11)	98,3(1)	C(7)-Mn(3)-C(9)	93,3(2)
O(1)-P(2)-C(17)	103,8(2)	C(7)-Mn(3)-C(10)	98,0(2)
C(11)-P(2)-C(17)	102,7(1)	C(8)-Mn(3)-C(9)	89,5(2)
Mn(3)-P(2)-C(11)	116,0(1)	C(8)-Mn(3)-C(10)	164,9(2)
Mn(3)-P(2)-C(17)	117,1(1)	C(9)-Mn(3)-C(10)	90,3(2)
P(2)-Mn(3)-C(4)	92,1(1)	Mn(3)-C(4)-C(5)	118,7(2)
P(2)-Mn(3)-C(7)	90,0(1)	C(4)-C(5)-C(6)	117,2(4)

Fortsetzung von Tab. 11.

Winkel	Grad	Winkel	Grad
P(2)-Mn(3)-C(8)	89,3(1)	C(5)-C(6)-O(1)	112,8(3)
P(2)-Mn(3)-C(9)	176,6(1)	Mn(3)-C(7)-O(7)	178,6(4)
P(2)-Mn(3)-C(10)	90,1(2)	Mn(3)-C(8)-O(8)	175,8(3)
C(4)-Mn(3)-C(7)	177,9(2)	Mn(3)-C(9)-O(9)	178,4(3)
C(4)-Mn(3)-C(8)	82,4(2)	Mn(3)-C(10)-O(10)	176,2(3)
C(4)-Mn(3)-C(9)	84,6(2)		

2.5.3. Strukturen von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$

$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ bestehen aus je einem $(OC)_4$Mn-Rest, an den eine PPh_2O-Gruppe gebunden ist. Geschlossen werden der Vier- und Siebenring durch aliphatische C-Atome (vgl. Abb. 15). Da die Summe der Ringwinkel in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$, welche gegenüber den einzelnen Koordinationspolyedern stark verkleinert sind (vgl. Tab. 12) - dies gilt insbesondere für diejenigen an P(2) und Mn(3) - 357° beträgt, ist dieser Heterocyclus mit einem Diederwinkel von 175° fast eben.

Im Manganacycloheptan $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ befinden sich die Atome O(1), P(2), Mn(3) und C(6) fast in einer Ebene. Die übrigen Ringatome vermeiden eine weitere Vergrößerung ihrer Bindungswinkel dadurch, daß C(4) und C(5) um 33

bzw. 99 pm nach unten und C(7) mit 85 pm Abstand nach oben von dieser Ebene abweichen (vgl. Tab. 13). Die Mn(3)-C(8)-Abstände der zur Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung trans-ständigen CO-Gruppen in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ sind erwartungsgemäß kürzer als diejenigen zu den anderen CO-Liganden. Die Mn-CO-Bindungslängen der axialen, in Richtung zu den Heterocycloaliphaten $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ abgewinkelten, um zwei gleiche d_π-Orbitale konkurrierenden CO-Moleküle sind vergleichbar mit den Abständen der zum Phosphor trans-ständigen Mn-CO-Anordnungen[125,126].

Tab. 12. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 15; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
O(1)-P(2)	159,9(5)	Mn(3)-C(6)	185,5(9)
P(2)-Mn(3)	223,7(2)	Mn(3)-C(7)	184,9(9)
Mn(3)-C(4)	211,0(8)	Mn(3)-C(8)	179,8(8)
C(4)-O(1)	153,2(11)	C(5)-O(5)	113,6(12)
P(2)-C(9)	181,3(8)	C(6)-O(6)	113,4(11)
P(2)-C(15)	182,2(7)	C(7)-O(7)	111,9(11)
Mn(3)-C(5)	183,0(10)	C(8)-O(8)	116,0(10)

Fortsetzung von Tab. 12.

Winkel	Grad	Winkel	Grad
C(4)-O(1)-P(2)	98,5(4)	C(4)-Mn(3)-C(6)	82,8(4)
O(1)-P(2)-Mn(3)	94,0(2)	C(4)-Mn(3)-C(7)	86,4(4)
P(2)-Mn(3)-C(4)	66,1(3)	C(4)-Mn(3)-C(8)	164,8(4)
Mn(3)-C(4)-O(1)	101,2(4)	C(5)-Mn(3)-C(6)	88,3(4)
O(1)-P(2)-C(9)	106,2(3)	C(5)-Mn(3)-C(7)	89,1(4)
O(1)-P(2)-C(9)	122,1(3)	C(6)-Mn(3)-C(7)	168,5(3)
Mn(3)-P(2)-C(15)	122,9(3)	C(6)-Mn(3)-C(8)	95,0(3)
C(9)-P(2)-C(15)	103,2(4)	C(7)-Mn(3)-C(8)	96,5(4)
P(2)-Mn(3)-C(5)	163,4(3)	Mn(3)-C(5)-O(5)	178,0(8)
P(2)-Mn(3)-C(6)	89,5(3)	Mn(3)-C(6)-O(6)	176,3(6)
P(2)-Mn(3)-C(7)	89,8(3)	Mn(3)-C(7)-O(7)	176,9(7)
P(2)-Mn(3)-C(8)	98,9(3)	Mn(3)-C(8)-O(8)	176,7(8)
C(4)-Mn(3)-C(5)	97,3(4)		

Tab. 13. Abstände und Winkel im Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$; zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 15; die in Klammern angegebenen Zahlen sind die Standard-Abweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle

Bindung	pm	Bindung	pm
O(1)-P(2)	160,4(7)	Mn(3)-C(8)	180,2(12)
P(2)-Mn(3)	228,8(4)	Mn(3)-C(9)	182,5(15)
Mn(3)-C(4)	223,5(11)	Mn(3)-C(10)	179,3(14)

Fortsetzung von Tab. 13.

Bindung	pm	Bindung	pm
C(4)-C(5)	154,7(17)	Mn(3)-C(11)	181,8(15)
C(5)-C(6)	153,2(19)	C(8)-O(8)	114,7(15)
C(6)-C(7)	149,3(20)	C(9)-O(9)	114,9(19)
C(7)-O(1)	142,9(13)	C(10)-O(10)	115,8(16)
P(2)-C(12)	182,7(9)	C(11)-O(11)	113,5(17)
P(2)-C(18)	182,3(9)		

Winkel	Grad	Winkel	Grad
C(7)-O(1)-P(2)	122,4(7)	P(2)-Mn(3)-C(11)	90,9(4)
O(1)-P(2)-Mn(3)	118,1(3)	C(4)-Mn(3)-C(8)	173,5(5)
P(2)-Mn(3)-C(4)	95,9(3)	C(4)-Mn(3)-C(9)	81,0(5)
Mn(3)-C(4)-C(5)	120,0(8)	C(4)-Mn(3)-C(10)	82,4(5)
C(4)-C(5)-C(6)	115,0(12)	C(4)-Mn(3)-C(11)	84,7(5)
C(5)-C(6)-C(7)	114,2(10)	C(8)-Mn(3)-C(9)	97,8(6)
C(6)-C(7)-O(1)	109,4(11)	C(8)-Mn(3)-C(10)	91,3(6)
O(1)-P(2)-C(12)	101,8(4)	C(8)-Mn(3)-C(11)	96,7(6)
O(1)-P(2)-C(18)	98,5(4)	C(9)-Mn(3)-C(10)	90,8(6)
Mn(3)-P(2)-C(12)	117,7(3)	C(9)-Mn(3)-C(10)	165,5(6)
Mn(3)-P(2)-C(18)	115,0(3)	C(10)-Mn(3)-C(11)	89,6(6)
C(12)-P(2)-C(18)	102,8(4)	Mn(3)-C(8)-O(8)	179,4(12)
P(2)-Mn(3)-C(8)	90,5(4)	Mn(3)-C(9)-O(9)	175,1(11)
P(2)-Mn(3)-C(9)	88,3(4)	Mn(3)-C(10)-O(10)	178,0(10)
P(2)-Mn(3)-C(10)	178,1(5)	Mn(3)-C(11)-O(11)	175,8(12)

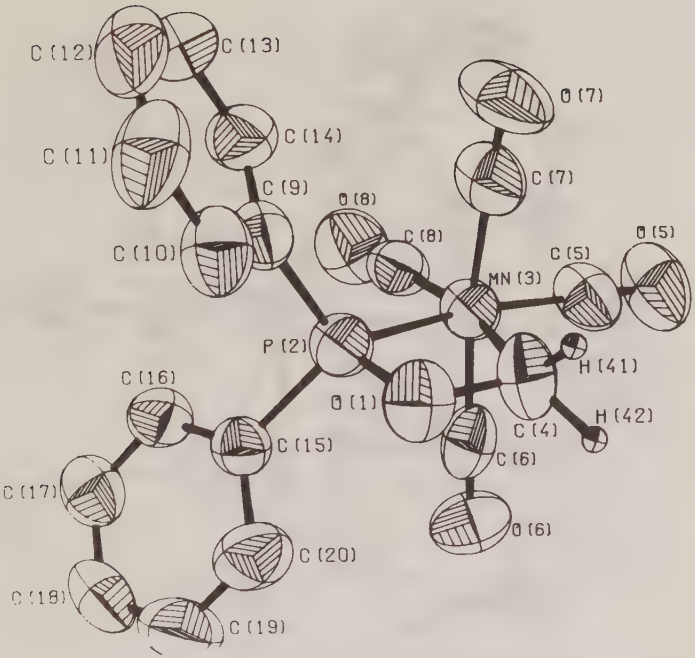


Abb. 15a. ORTEP-Bild des Manganacycloalkans $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

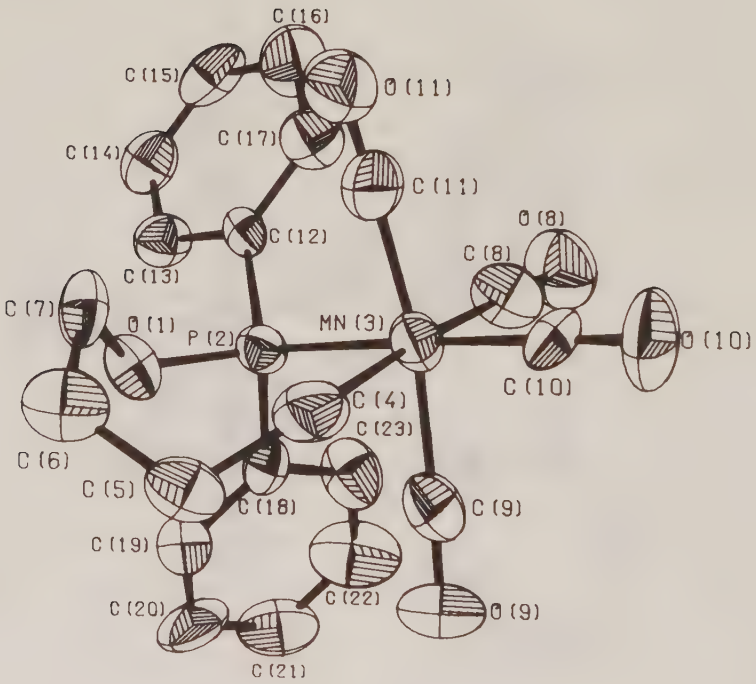


Abb. 15b. ORTEP-Bild des Manganacycloalkans $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit

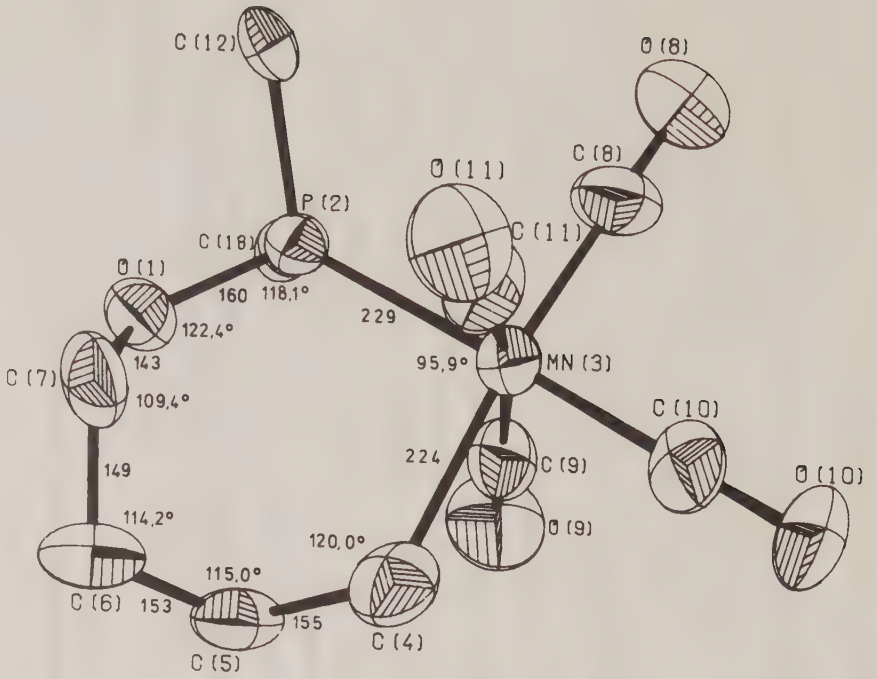


Abb. 15c.

Aufsicht eines ORTEP-Bildes des Manganacycloalkans

$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$

2.6. Vergleich der Strukturen von vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkanen

Stellt man die Kristallstrukturen der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane gegenüber, so fällt auf, daß die Mn-C-Abstände mit zunehmender Ringgröße ansteigen (vgl. Tab. 14). Den kleinsten Abstand findet man für $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$. Im Manganacyclopentan $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$[124] ist dieser bereits mit demjenigen in Pentacarbonyl(methyl)-mangan[120] zu vergleichen. Im gleichem Sinne beobachtet man auch eine Zunahme der Reaktivität der Mn-C-σ-Bindung, in die sich bei Manganacyclopentan[124,127], -hexan oder -heptan im Gegensatz zu $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ ohne weiteres SO_2 oder CO einschieben läßt (s. Kapitel 3). Neben der β-Wasserstoffeliminierung ist für die abnehmende thermische Stabilität bei zunehmender Ringgröße auch der Winkel Mn-C-El (vgl. Tab. 14) verantwortlich, der mit wachsender Ringgliederzahl größer wird. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ ist bereits so instabil, daß bei 0^oC unter α-C-C-Bindungsspaltung Zersetzung eintritt. Offensichtlich wird bei sp^3-hybridisierten C-Atomen eine Verkleinerung des Tetraederwinkels eher hingenommen als eine derartige Aufweitung.

Eine Berechnung der M-C-C-H-Diederwinkel an den Manganacycloalkanen zeigt, daß an keinem Beispiel der für β-Wasser-Übertragung erforderliche Winkel von ca. 0^o erreicht wird. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß beim Manganacyclooktan die Energiebarriere für eine Pseudorotation sehr klein ist und bei einer Konformationsänderung ein Winkel von 0^o

zumindest für eine kurze Zeitspanne auftreten kann.

Tab. 14. Mn-C-Abstände (pm), Mn-C-El-Bindungs- und Diederwinkel (Grad) in den Manganacycloalkanen $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)}_n$ (n = 1, 3, 4) und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2(CH_2)}_n$ (n = 2)[124]

n	d(Mn-C)	∢Mn-C-El	Diederwinkel M-C-C-H
1	211,0	101,2	-
2	216,1	111,7	164,9
3	221,0	118,7	173,2
4	223,5	120,0	150,3

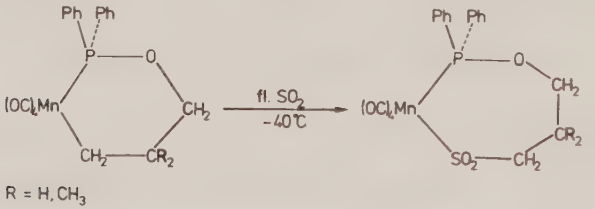
3. Schwefeldioxid und Kohlenoxid-Einschiebungsreaktionen in die Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung von Manganacycloalkanen

3.1. Umsetzung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2}$ (R = H, CH_3) mit Schwefeldioxid

Die Einschiebung von Schwefeldioxid stellt ein gut untersuchtes Beispiel für einen elektrophilen Angriff an der M-C-σ-Bindung dar[80,81]. Aufgrund mechanistischer Untersuchungen wird auch bei Metallkomplexen mit niedriger formaler Oxidationszahl des Zentralatoms primär ein O-Sulfinat gebildet,

das sich zum entsprechenden S-Sulfinat isomerisiert[128,129]. Nur wenige diesbezügliche Insertionen sind an Metallacycloalkanen bekannt[52].

Die Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung in den Manganacycloalkanen $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ erweist sich als sehr reaktiv. Bereits bei -40°C wird analog zu σ-Alkylkomplexen quantitativ SO_2 eingeschoben:



(12)

Die farblosen ringerweiterten Verbindungen $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = CH_3, H) lösen sich nur in polareren organischen Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die Umsetzung des Manganacyclobutan-Derivats $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ mit flüssigem SO_2 verlief auch bei 50°C (in Toluol) trotz der hohen Ringspannung ohne Erfolg.

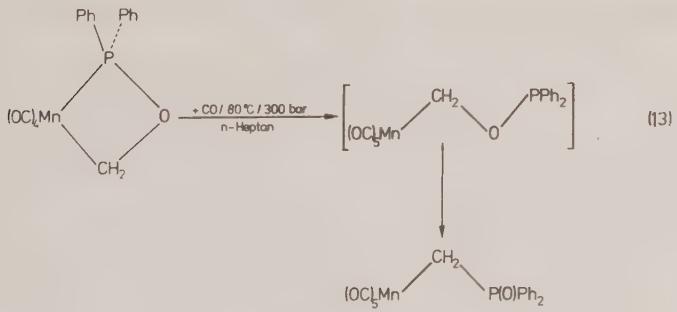
3.2. Einwirkung von Kohlenoxid auf $(OC)_4Mn\overline{PPh_2O(CH_2)_n}$ (n = 1, 4)

Ein wesentlich anderer Mechanismus als bei der SO_2-Einschiebung liegt bei der CO-Insertion vor, welcher in der organischen Synthese, insbesondere bei der Hydroformylierung von Olefinen eine besondere Bedeutung zukommt[13]. Solche

Einschiebungsreaktionen sind bei Metallacycloalkanen weitgehend unbekannt[84], selbst die Einwirkung von CO auf $CH_3Mn(CO)_4PPh_3$ verläuft nur unter erschwerten Bedingungen[85].

Setzt man den gegenüber SO_2 indifferenten viergliedrigen Manganacyclus $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ mit CO um, so findet auch hier keine Insertion statt. Die Inaktivität gegenüber SO_2 bzw. CO nur mit einem -I-Effekt des Sauerstoffs zu erklären, ist fraglich. Auf jeden Fall liegt auf Grund der Röntgenstrukturanalyse eine verstärkte Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung vor.

Erst unter energischen Bedingungen nimmt $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ unter Spaltung der Mn-P-Bindung und intramolekularer Umlagerung des primär gebildeten Phosphinits $(OC)_5MnCH_2OPPh_2$ zu $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ Kohlenoxid auf:

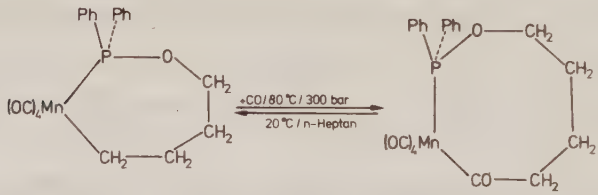


(13)

Bei dem Ringöffnungsprodukt handelt es sich um ein farbloses, kristallines an der Methylgruppe phosphoryliertes Pentacarbonyl(methyl)mangan, welches sich nur in polareren Kohlenwasserstoffen befriedigend löst.

Weitere Versuche haben am Beispiel von

$(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ gezeigt, daß sich unter verschärften Reaktionsbedingungen CO insertieren läßt. Die Reaktion ist allerdings reversibel. Bereits in fester Phase, schneller in Lösung, wird CO nach einiger Zeit wieder vollständig eliminiert:



(14)

Der farblose, ringerweiterte CO-haltige Heterocyclus löst sich nur in polaren Solventien wie chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Um die Manganacycloalkane bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Kohlenoxid vergleichen zu können, wurden alle vier- bis siebengliedrigen Cycloalkan-Derivate in spektroskopischen Mengen gleichzeitig in einem Versuch 24 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar ausgesetzt. Nach dem Öffnen des Autoklaven wurden die Proben sofort IR-spektroskopisch an Hand der im 5µ-Bereich auftretenden kurzwelligsten C-O-Bande untersucht. Es zeigte sich, daß zwischen den sechs- und siebengliedrigen Manganacycloaliphaten deutliche Unterschiede vorliegen. Während die Manganacycloheptane quantitativ CO aufnehmen, war bei den Sechsringen nur eine Umsetzung zwischen 40 und 50 Prozent zu verzeichnen. Die Art der Substituenten R (R = CH_3, Ph) ist ohne Einfluß. Diese Ergebnisse bestätigen eindrucksvoll die in Kapitel 2.4 getroffene Aussage, wonach

mit größerem Mangan-Kohlenstoff-Bindungsabstand und steigendem Mn-C-El-Bindungswinkel die Reaktivität zunimmt.

Im Massenspektrum von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CO}$ ist der Molekülpeak kaum erkennbar, da CO sofort abgespalten wird. Im übrigen ist es mit demjenigen von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ zu vergleichen. Von den SO_2-haltigen Insertionsprodukten $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$ konnte nur mit Hilfe der Felddesorption ein Molekülpeak erhalten werden. Die wichtigsten Fragmente von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ sind in Tab. 15 zusammengestellt. Aus der Fragmentierung geht hervor, daß zumindest unter den Bedingungen im Massenspektrometer eine teilweise Isomerisierung zum instabileren Phosphinit $(OC)_5MnCH_2OPPh_2$ stattfindet.

3.3. Diskussion der IR-Spektren

Die IR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3) und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ sind durch je vier charakteristische Banden gekennzeichnet, die für terminale, cis-ständige CO-Gruppen sprechen. Ihre Lage ist gegenüber den Ausgangsverbindungen erwartungsgemäß nach höheren Frequenzen verschoben (vgl. Tab. 16 und Abb. 16). Für $\nu(\geq C{=}O)$ in $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ spricht eine intensive Absorption bei ca. 1600 cm^{-1} die typisch für an Mangan gebundene Acylgruppen ist[82].

Tab. 15. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ (I = relative Intensität bezogen auf den stärksten Peak mit = 100 %; Temperatur der Ionenquelle 200°C, Elektronenenergie 70 eV)

m/e	I	Zuordnung
410	3,3	$[(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2]^+$
380	3,0	$[(OC)_5MnPPh_2]^+$
352	14,1	$[(OC)_4MnPPh_2]^+$
326	4,6	$[(OC)_2MnCH_2P(O)Ph_2]^+$
298	12,8	$[(OC)MnCH_2P(O)Ph_2]^+$
270	58,3	$[MnCH_2P(O)Ph_2]^+$
240	20,0	$[MnPPh_2]^+$
215	100,0	$[CH_2P(O)Ph_2]^+$
201	70,4	$[P(O)Ph_2]^+$

Tab. 16. Einige charakteristische Grundschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3), $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$

Verbindung		Verbindung		Zuordnung
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$	2098 st [a]	$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$	2098 m [a]	ν(C-O)
	2045 st		2043 st	
	2022 sst		2022 sst	
	1986 st		1987 st	
	1180 m [b]		1173 [b]	$\nu_{as}(SO_2)$
	1042 m		1048 m	$\nu_s(SO_2)$
	1008 s		1032 s	ν_{as}(P-O-C)
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$	2072 m [c]	$(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$	2120 s-m [d]	ν(C-O)
	2008 st		2066 s-m	
	1985 sst		2028 sst	
	1960 st		2022 sst	
			1997 st	
	1611 st			ν(C=O)
			1170 [b]	ν(P=O)

a) $CHCl_3/CCl_4$ (1:1) b) KBr c) CCl_4 d) n-Heptan

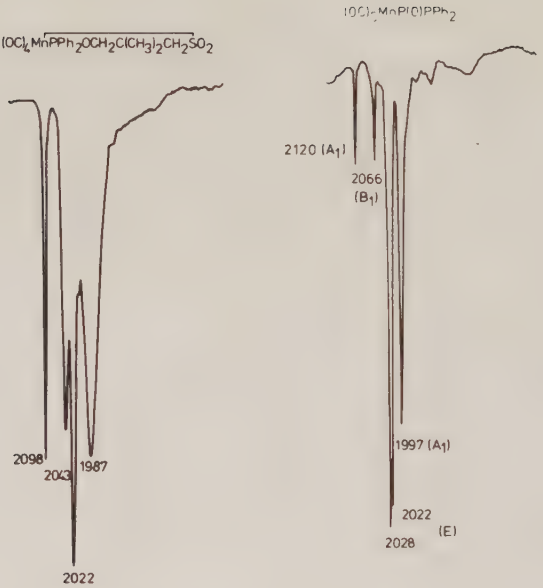


Abb. 16. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) in den IR-Spektren von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$ und $(OC)_5MnPPh_2CH_2P(O)Ph_2$

Die antisymmetrischen und symmetrischen SO_2-Valenzschwingungen in den Spektren von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ liegen im für Sulfinato-S-Komplexe charakteristischen Bereich (vgl. Abb. 17)[80,81].

Im Spektrum von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ treten infolge der Erniedrigung der C_{4v}-Symmetrie fünf CO-Banden auf (vgl. Abb. 16). Die antisymmetrischen P-O-C-Valenzschwingungen werden oberhalb 1000 cm^{-1} zugeordnet; $\nu(P{=}O)$ im Spektrum von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ erscheint bei 1170 cm^{-1} und ist vergleichbar mit $CH_3P(O)Ph_2$.

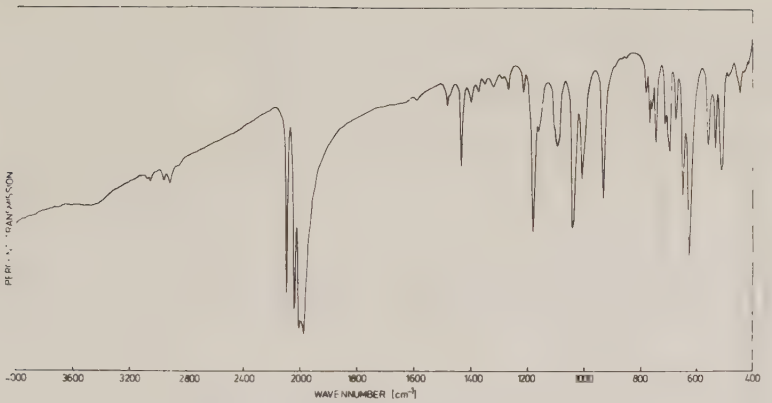


Abb. 17. IR-Spektrum von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ (von 400 - 4000 cm^{-1}, in KBr)

3.4. Diskussion der ^1H- und ^{31}P-NMR-Spektren

In den ^1H-NMR-Spektren der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CO}$ ist gegenüber den Ausgangsverbindungen im wesentlichen nur eine Abweichung zu beobachten (vgl. Tab. 17). Durch die SO_2- bzw. CO-Einschiebung wird die ^{31}P-Kopplung der ursprünglich metallbenachbarten Methylenprotonen aufgehoben, so daß jeweils ein Triplett - im Falle von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$ ein Singulett - entsteht, welches deutlich nach tiefem Feld verschoben ist.

Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3), welche im experimentellen Teil aufgeführt sind, lassen sich denjenigen

Tab. 17. Chemische Verschiebungen δ(ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) der ^{1}H-NMR-Spektren von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3), $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ und $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ(ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)	
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2SO_2}$	4,34 (d,t)	P-O-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 14,0	$^3J_{HH}$ = 4,3
	3,25 (m)	SO_2-$\underline{CH_2}$-CH_2		
	2,32 (m)	CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2		
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2SO_2}$	4,09 (d)	P-O-$\underline{CH_2}$-$C(CH_3)_2$	$^3J_{HP}$ = 13,7	
	2,70 (s)	SO_2-$\underline{CH_2}$-$C(CH_3)_2$		
	1,26 (s)	$C(\underline{CH_3})_2$		
$(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ a)	3,41 (q)	P-O-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HP}$ = 10,7	$^3J_{HH}$ = 5,1
	2,80 (t)	CO-$\underline{CH_2}$-CH_2-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,4	
	1,84 (q)	CO-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,4	
	1,38 (q)	O-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 6,4	
$(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$	1,19 (d)	$\underline{CH_2}$-P	$^2J_{HP}$ = 7,5	

a) in C_6D_6

der Ausgangsverbindungen an die Seite stellen. Die Lage des ^{31}P-Signals im Spektrum von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ (35,2 ppm) spricht eindeutig gegen ein am Mangan koordiniertes Phosphoratom und stellt einen weiteren Beweis für die Identität von $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ dar.

3.5. Versuche zur Spaltung der Mn-CO-Bindung in den Mangancycloalkanen - Darstellung von Aldehyden

Wie mechanistische Untersuchungen gezeigt haben, verläuft die Hydroformylierung von Olefinen über die Bildung labiler σ-Alkylkomplexe, in deren Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung Kohlenoxid "eingeschoben" wird. Durch anschließende Einwirkung von Wasserstoff entstehen die um einen Kohlenstoff erweiterten Aldehyd-Derivate[13]. Es lag nahe entsprechende Versuche auch an cyclischen Mangan-Acyl-Komplexen durchzuführen. Setzt man gleichzeitig eine Spaltung der P-O-C-Bindung voraus, so wären auf diese Weise ebenfalls um ein C-Atom erweiterte Kohlenwasserstoff-Verbindungen zugänglich. Bei Verwendung von HBr (bzw. H_2) ist prinzipiell der in Abb. 18 dargestellte Kreislauf denkbar.

Umsetzungen von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ mit Wasserstoff zeigen zumindest unter den gewählten Bedingungen (n-Heptan, 90 bar und 60°C) nicht das gewünschte Ergebnis. Vielmehr konnte nur Zersetzung von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ zu undefinierten Verbindungen festgestellt werden.

KREISLAUF FÜR ALDEHYD-SYNTHESEN

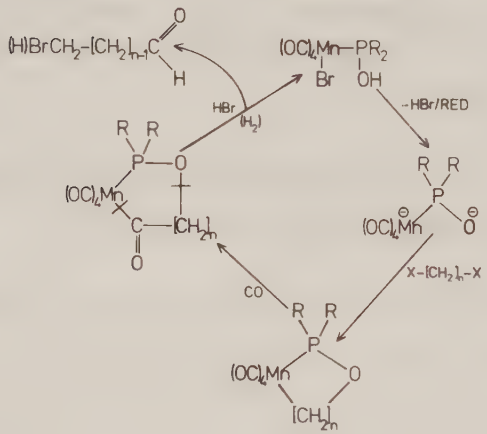


Abb. 18. Möglicher Kreislauf für Aldehydsynthesen

Erfolgreicher verläuft die Einwirkung von HBr-Gas auf $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ in CCl_4. Eine IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung ergibt, daß bereits nach 20 Minuten die bei ca. 1600 cm^{-1} ursprünglich vorhandene $\nu(>C=O)$ fast völlig verschwindet und bei 1730 cm^{-1} eine neue intensive Absorption auftaucht. Lage und Intensität der neuen Bande weisen eindeutig auf eine endständige Aldehydgruppierung hin (vgl. Abb. 19). Zwischen 2100 und 1900 cm^{-1} sind neue C-O-Absorptionen erkennbar, welche auf $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ und einen $(OC)_4MnBr$-Rest schließen lassen. Tatsächlich wurden nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung die Verbindungen $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$ identifiziert. Letztere entsteht wahrscheinlich durch Einwirkung

von HBr auf durch Decarbonylierung gebildetes Manganacycloheptan. Eine Carbonylmangan-Verbindung mit $POCH_2CH_2CH_2CH_2CHO$-Rest konnte nicht isoliert werden. Obwohl die Reaktion nicht vollständig das erwartete Ergebnis zeigte, ist doch der Beweis zumindest für die Spaltbarkeit der Mn-C(O)-Bindung mit HBr erbracht worden. Die Schwierigkeiten sind hauptsächlich in der leichten Decarbonylierbarkeit der Acylverbindung und der stabilen P-O-C-Anordnung zu suchen.

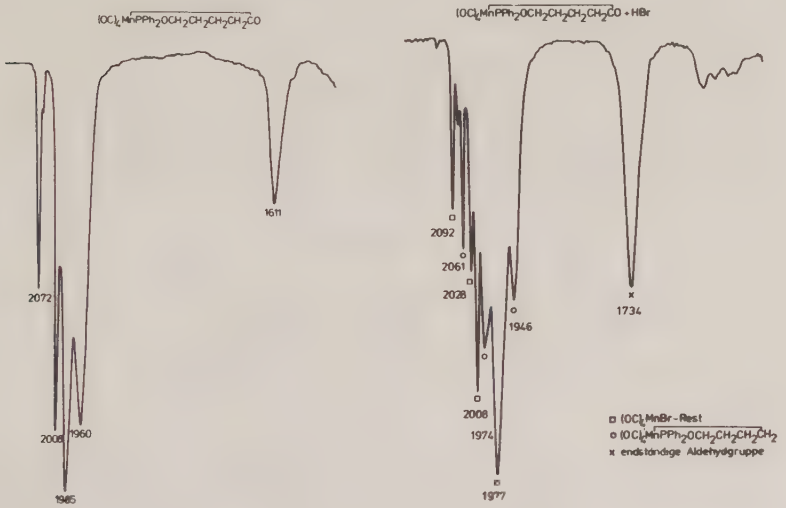


Abb. 19. IR-Spektrum der Umsetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ mit HBr (in CCl_4, von 1500 bis 2100 cm^{-1})

3.6. Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ mit Monochloracetylchlorid

Cyclische Acylcarbonylmangan-Komplexe wie sie durch Einwirkung von Kohlenoxid auf Manganacycloalkane unter energischen Bedingungen entstehen, sollten prinzipiell auch durch Umsetzung der bifunktionellen Anionen $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ mit entsprechenden substituierten Säurechloriden $X(CH_2)_nCOCl$ (X = Halogen) zugänglich sein.

Die Reaktion von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ mit $ClCH_2COCl$ in DME bei 20°C liefert jedoch nicht die erwartete cyclische Acylverbindung mit einer Mn-CO-Anordnung, vielmehr greift die COCl-Funktion am Chalkogenatom unter Bildung eines carboxylierten Manganaheterocyclus an, der IR- und massenspektroskopisch sowie elementaranalytisch identifiziert wurde:

(15)

In Tab. 18. sind charakteristische Fragmente des Massenspektrums von $(OC)_4Mn\overline{CH_2C(O)OPPh_2}$ aufgeführt. Zunächst findet eine Abspaltung des stabilen CH_2CO-Fragmentes statt, anschließend werden schrittweise die CO-Gruppen eliminiert.

Das IR-Spektrum weist im C-O-Bereich vier scharfe Absorptionen auf, die für cis-ständige CO-Gruppen sprechen. Bei 1783 cm^{-1} ist eine intensive Bande zu beobachten, die eindeutig einer P-O-CO-Gruppierung zugeordnet werden kann[130] (vgl. Abb. 20).

Tab. 18. Charakteristische Peaks im Massenspektrum von $(OC)_4Mn\overline{CH_2C(O)O}PPh_2$ (I = relative Intensität bezogen auf den höchsten Peak mit I = 100 %; Temperatur der Ionenquelle 200°C, Elektronenenergie 70 eV)

m/e	I	Zuordnung
410	3,6	$\{(OC)_4MnCH_2C(O)PPh_2\}^+$
368	37,9	$\{(OC)_4MnPPh_2O\}^+$
340	1,4	$\{(OC)_3MnPPh_2O\}^+$
312	40,7	$\{(OC)_2MnPPh_2O\}^+$
284	49,3	$\{(OC)MnPPh_2\}^+$
256	87,1	$\{MnPPh_2O\}^+$
201	100,0	$\{PPh_2O\}^+$

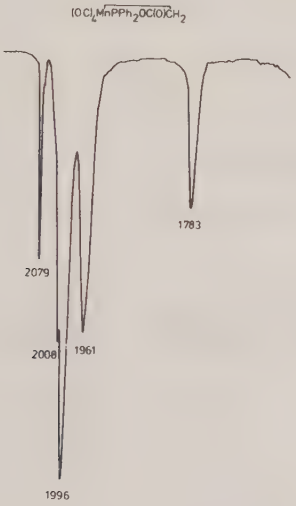


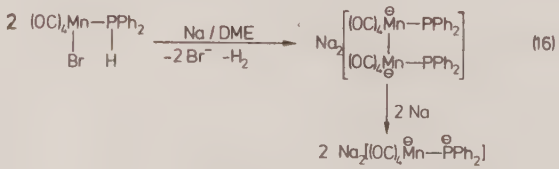
Abb. 20. IR-Spektrum von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OC(O)CH_2}$ (in n-Hexan, von 1500 bis 2100 cm^{-1})

4. Darstellung von $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CH_2$, ein chalkogenfreies Manganacyclopentan

Diorganylphosphansubstituierte Carbonyl(halogeno)metall-Komplexe mit zwei funktionellen Zentren (BrMe und PH) sind seit langem bekannt. Sie entstehen durch Umsetzung entsprechender Metallcarbonyl-Derivate mit tertiären Phosphanen des Typs R_2HP (R = Aliphat, Aromat)[132]. Die Untersuchungen über das Verhalten von Chalkogenophosphinigsäure-Komplexen des Mangans gegenüber starken Reduktionsmitteln und die anschliessende kationische Alkylierung der dabei erhaltenen Anionen $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$ sollten auch prinzipiell auf das System $(OC)_4BrMnPPh_2H$ anwendbar sein.

4.1. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ mit Natrium bzw. Natriumamalgam

Durch Einwirkung von fein verteiltem Natrium bzw. Natriumamalgam auf $(OC)_4BrMnPPh_2H$ bei 20°C in DME erhält man extrem hydrolyse- und oxidationsempfindliches $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$:



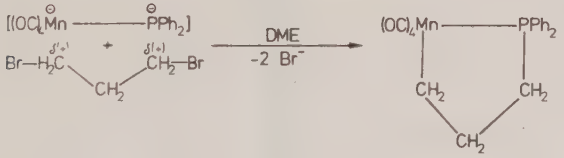
(16)

Die IR-spektroskopische Kontrolle der Reaktion zeigt, daß die Bildung des einkernigen Anions ebenfalls über eine dimere, negativ geladene Zwischenstufe[94,95] verläuft, die sich selbst bei Verwendung von 0,3proz. Natriumamalgam nicht isolieren läßt.

Das gelbbraune Salz löst sich gut in polaren Solventien wie THF oder DME.

4.2. Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ mit 1,3-Dibrompropan

Den chemischen Beweis für das Vorliegen von zwei stark nucleophilen Zentren in $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ liefert die Umsetzung mit 1,3-Dibrompropan, wobei in geringer Ausbeute tatsächlich erstmalig das Manganacyclopentan $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$ erhalten wurde:



(17)

Insbesondere das nucleophile Zentrum am Phosphoratom scheint wesentlich reaktiver zu sein als dasjenige in der PPh_2O-Gruppierung der sauerstoffhaltigen Anionen $[(OC)_4MnPR_2O]^{2-}$. Dadurch wird der für einen erfolgreichen Ringschluß notwendige Pseudosynchronmechanismus, der β-Wasserstoff-Übertragung und andere Zersetzungsreaktionen verhindert (vgl. Kapitel 2.2), bereits bei bromierten Kohlenwasserstoffen begünstigt.
Das farblose, kristalline und in allen gebräuchlichen Solven-

tien lösliche $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$ sublimiert, wie die chalkogenhaltigen Heterocyclen, im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung. Inzwischen wurde der fünfgliedrige Manganacycloaliphat in besseren Ausbeuten nach dem Prinzip der "Elektrophilen Eliminierung" und Substitution dargestellt[124,127]. In dieser Arbeit[124,127] wird auch über eine Strukturanalyse und über das Verhalten der Mangan-Kohlenstoff-σ-Bindung gegenüber Schwefeldioxid berichtet. Reaktivität, Mn-C-El-Bindungswinkel und Mn-C-Bindungslänge lassen sich zwanglos in die Reihe der sauerstoffhaltigen Manganacycloalkane einordnen (vgl. Kapitel 2.6).

Die Verwendung von α,ω-substituierten Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) zeigte nicht den gewünschten Erfolg. So entsteht bei der Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ mit $(CF_3SO_2OCH_2)_2CH_2$ das hydrid- und phosphinverbrückte μ-H-μ-$PPh_2[Mn(CO)_4]_2$, auf dessen Bildungsmechanismus hier nicht näher eingegangen wird. Die Lage von ν(C-O) ist vergleichbar mit einer authentischen Probe[132]. ν(C-O) (in n-Hexan): 2098 m, 2069 m-st, 2018 sst, 1969 st-sst; (Lit[132]) (in CCl_4): 2098 st, 2069 st, 2018 sst, 1969 sst und 1918 cm^{-1} sch).

4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von $[(OC)_4MnPPh_2]^{2-}$ und $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2CH_2}$

Das IR-Spektrum des einkernigen Anions $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ zeigt im 5μ-Bereich intensive Banden terminaler C-O-Valenzschwingungen, die dem Reduktionsgrad entsprechend weit nach niedrigen Wellenzahlen verschoben sind (vgl. Tab. 19). Lage

und Intensität sprechen für C_{3v}-Symmetrie, wie sie auch für andere monosubstituierte Tetracarbonylmanganat-Anionen gefunden wurde[103]. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2\dot{C}H_2}$ weist im IR-Spektrum zwischen 1940 und 2100 cm^{-1} vier Absorptionen auf, deren Lage und Intensität mit den sauerstoffhaltigen Manganacycloalkanen zu vergleichen ist (vgl. Abb. 21).

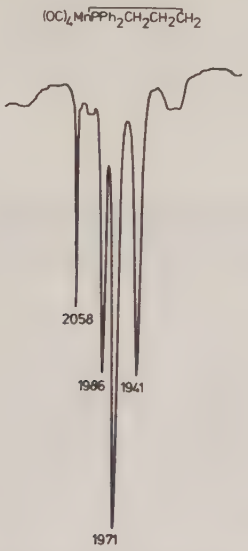


Abb. 21. C-O-Valenzschwingungen (cm^{-1}) im IR-Spektrum von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2CH_2CH_2\dot{C}H_2}$ (in n-Hexan)

Tab. 19. C-O-Valenzschwingungen in den IR-Spektren von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ und $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$

$Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$	$(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$
1924 m-st [a]	2057 m [b]
1876 st	1986 st
1823 sst	1971 sst
1781 st	1942 st

a) DME b) n-Hexan

5. Darstellung und Eigenschaften von Ethan-, Propan-, Pentan- und Dekandiylbis(trifluormethansulfonat)

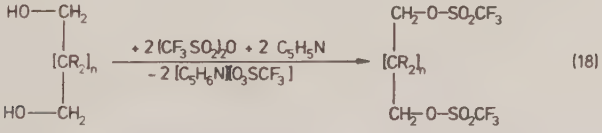
Bei der Darstellung von Manganacycloalkanen nach dem Prinzip einer kationischen Alkylierung von $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$ ($R = CH_3$, Ph) mit α,ω-bifunktionellen Kohlenwasserstoffen zeigt sich, daß die Natur der Abgangsgruppe in den Alkanen von besonderer Bedeutung für den Ablauf der Reaktionen ist. Sie muß so beschaffen sein, daß die α,ω-ständigen C-Atome eine möglichst hohe Elektrophilie aufweisen und die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung intakt bleibt[99,100]. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonatgruppe, deren solvolytische Eigenschaften hinlänglich bekannt sind[77-79], in hohem Maße erfüllt.

α,ω-substituierte Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) eignen sich auch für die heterolytische Spaltung der Metall-Metall-Bindung in den zweikernigen Anionen $[(OC)_4MPR_2O]_2^{2-}$

(M = Mn, Re), durch die ebenfalls Metallacycloaliphaten synthetisiert werden können[96-98].

5.1. Umsetzung von α,ω-disubstituierten Alkandiolen mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid

Läßt man bifunktionelle Alkandiole in Gegenwart von Pyridin bei -20°C auf $(CF_3SO_2)_2O$ in Methylenchlorid einwirken, so entstehen die entsprechenden α,ω-disubstituierten Alkandiylbis(trifluormethansulfonate)[133]:



(18)

R = H : n = 0, 1, 8

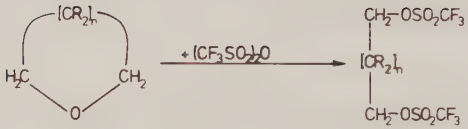
R = CH_3 : n = 1

Das eigentliche Veresterungsreagens stellt $(C_5H_5NSO_2CF_3)^+$ dar, welches aus Pyridin und Trifluormethansulfonsäureanhydrid entsteht:

(19)

Dadurch reagiert jeweils nur ein CF_3SO_2-Rest des Anhydrids mit einer Hydroxylgruppe.

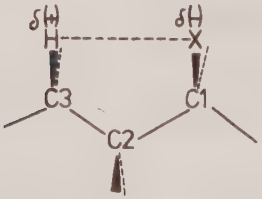
Bei der Umsetzung von cyclischen Ethern wie THF oder Pentamethylenoxid mit $(CF_3SO_2)_2O$ werden beide Trifluormethansulfonatreste des Anhydrids verestert:



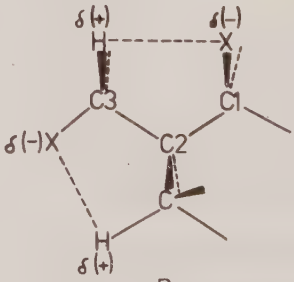
(20)

n = 3

Bei den Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) $(CF_3SO_2OCH_2)(CR_2)_n$ (R = H: n = 0, 1, 3; R = CH_3: n= 3) handelt es sich um farblose, flüchtige Flüssigkeiten; $CF_3SO_2OCH_2(CH_2)_8CH_2OSO_2SCF_3$ weist eine wachsartige Konsistenz auf. Während die Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $CF_3SO_2OCH_2(CR_2)_nCH_2OSO_2CF_3$ (R = H: n = 0, 3, 8; R = CH_3: n = 1) bei 0°C relativ stabil sind, zersetzt sich $CF_3SO_2OCH_2CH_2CH_2OSO_2CF_3$ bei dieser Temperatur unter Violettfärbung. Der besonders leichte Zerfall läßt sich damit erklären, daß bei den α-CH_2-Protonen im Falle einer gauche-Konformation, zusätzlich zum -I-Effekt der $CF_3SO_3^-$-Gruppen, eine dipolare Wechselwirkung mit den Trifluormethansulfonatresten über den freien Raum vorliegt (A).



A



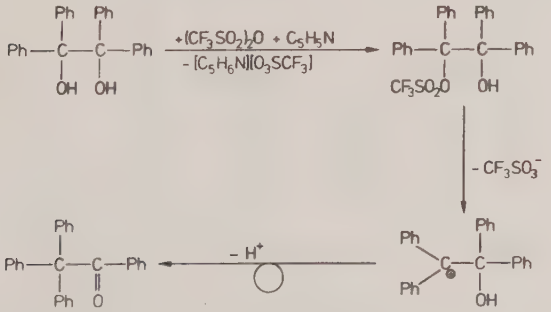
B

X = CF_3SO_3

Prinzipiell ist eine solche Wechselwirkung auch bei $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$ denkbar. Dessen deutlich erhöhte Stabilität gegenüber $(CF_3SO_2OCH_2)_2CH_2$ kann auf eine Verringerung der H····X-Beziehung durch den Aufbau eines neuen Kontaktes zwischen CF_3SO_3 und den Methylprotonen sowie durch Konformationsänderung zurückgeführt werden (B)[134]. Bei Ethandiylbis(trifluormethansulfonat) ist der Aufbau einer H·····X-Wechselwirkung völlig unmöglich. Es erscheint deshalb plausibel, daß die C-X-Bindung in diesem Falle am stärksten ist, und somit dieses Triflat die schlechtesten Ergebnisse bei der Reaktion mit den Anionen $\{(OC)_4MnPR_2O\}_2^{2-}$ liefert.

5.2. Neuartige Darstellung von Benzpinakolon

Bei der Einwirkung von $(CF_3SO_2)_2O$ in Gegenwart von Pyridin auf Tetraphenylethandiol erhält man nicht $(-CPh_2-OSO_2CF_3)_2$, sondern fast quantitativ das nach einer Pinakol-Pinakolon-Umlagerung gebildete Keton $Ph_3C-C(O)Ph$.



(21)

Während bei den bisher bekannten Pinakol-Pinakolon-Umlagerungen eine protonenkatalysierte Dehydratisierung vorliegt[135], entsteht das Carbeniumion hier durch Abspaltung der $CF_3SO_3^-$-Gruppe.

5.3. Diskussion der spektroskopischen Daten

Die IR-Spektren der Ethan-, Propan-, Pentan- und Dekandiylbis(trifluormethansulfonate) sind u. a. durch fünf intensive Absorptionen zwischen 1500 und 800 cm^{-1} charakterisiert, welche CH_2-, CF_3-, SO_2- und SOC-Gruppierungen zuzuordnen sind (vgl. Abb. 22). Die Wellenzahlen sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Das IR-Spektrum von $Ph_3CC(O)Ph$ ist besonders durch die C=O-Valenzschwingung bei 1670 cm^{-1} gekennzeichnet[136].

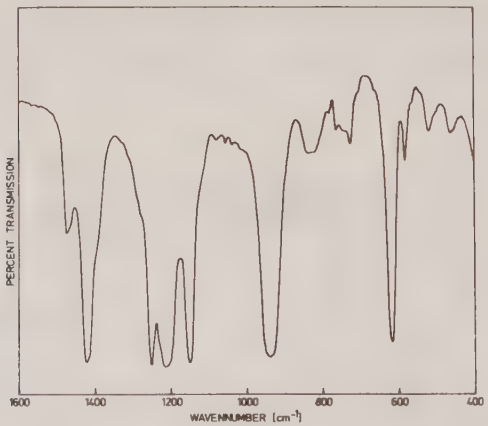


Abb. 22. IR-Spektrum von $CH_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (von 800 - 1400 cm^{-1}, Phase: Film)

In den Massenspektren war in keinem Beispiel ein Molekülpeak zu beobachten. Charakteristische Fragmente sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

Die Protonen der α-CH_2-Gruppen erscheinen in den ^{1}H-NMR-Spektren durch den starken -I-Effekt des Trifluormethansulfonatrestes, erwartungsgemäß bei tiefem Feld (vgl. Tab. 20 und Abb. 23).

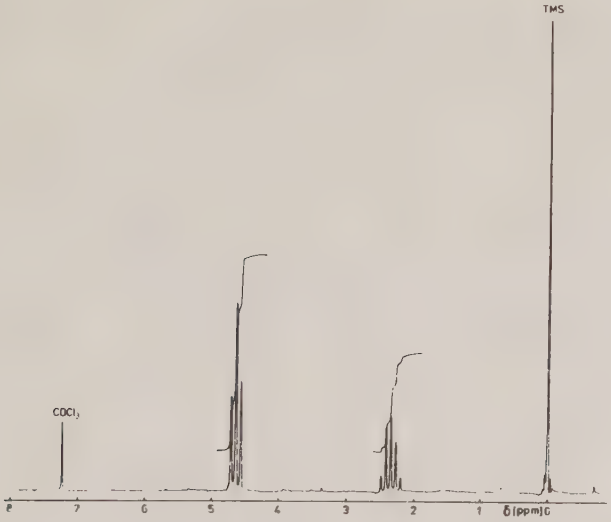


Abb. 23. ^{1}H-NMR-Spektrum von $CH_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$
(in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Tab. 20. Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) in den ^{1}H-NMR-Spektren der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $(CF_3SO_2OCH_2)_2(CH_2)_n$ (n = 0, 1, 3, 8) und $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$ (in $CDCl_3$, int. Standard TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebungen δ (ppm)		Kopplungskonstanten J (Hz)
$(CF_3SO_2OCH_2)_2$	4,79 (s)	O-$\underline{CH_2}$-CH_2-O	
$(CF_3SO_2OCH_2)_2CH_2$	4,67 (t)	O-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,9
	2,03 (q)	CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,9
$(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$	4,32 (s)	O-$\underline{CH_2}$-$C(CH_3)_2$	
	1,14 (s)	$C(\underline{CH_3})_2$	
$(CF_3SO_2OCH_2)_2(CH_2)_3$	4,50 (t)	O-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,9
	1,85 (m)	CH_2-$(\underline{CH_2})_3$-CH_2	
$(CF_3SO_2OCH_2)_2(CH_2)_8$	4,53 (t)	O-$\underline{CH_2}$-CH_2	$^3J_{HH}$ = 5,9
	1,31 (m)	CH_2-$(\underline{CH_2})_8$-CH_2	

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Die Reduktionen zu den hochempfindlichen anionischen Komplexen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]_2$, $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$, $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ und die anschließenden Umsetzungen zu den zweifach methylierten Verbindungen $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ bzw. Manganacycloalkanen erfolgten unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in einer sorgfältig gereinigten Argonatmosphäre. Um eine völlig anaerobe Arbeitsweise zu gewährleisten, wurden die Reaktionen in geschlossenen Systemen (vgl. Abb. 24) durchgeführt. Durch diesen Versuchsaufbau ist es möglich, eine frisch reduzierte Lösung der entsprechenden Anionen unmittelbar zum Alkylierungsreagens unter gleichzeitiger Filtration zuzutropfen. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases diente eine Cr(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[137]. Alle übrigen Arbeitsschritte sind in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre durchgeführt worden. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet, insbesondere Ether, THF und DME wurden jeweils frisch über $LiAlH_4$ destilliert und N_2-gesättigt.

2. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Mangancarbonyl wurde nach bekanntem Hochdrucksyntheseverfahren dargestellt und durch Sublimation gereinigt[138]. $BrMn(CO)_5$ ist aus $Mn_2(CO)_{10}$ und Br_2 in CCl_4 erhältlich[139]. Die Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2AH$ entstehen durch Substitution von CO durch $R_2HP{=}A$ (A = O, S; R = CH_3, Ph) in $BrMn(CO)_5$. $BrMn(CO)_4PPh_2H$ bzw. $BrMn(CO)_4P(CH_3)_2N(CH_3)_2$ ist durch Umsetzung von $BrMn(CO)_5$ mit $HPPh_2$ in Dichlormethan bzw. mit $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ in n-Hexan zugänglich. Dimethylphosphanoxid und Dimethylthiophosphinylchlorid waren Geschenke der Firma Hoechst/Frankfurt. Dimethylphosphansulfid entsteht bei der Hydrolyse von $(CH_3)_4P_2S_2$ mit NaOH[141]. Diphenylphosphanoxid ist durch Luftoxidation von Diphenylphosphan in Isopropanol zugänglich[142]. Das entsprechende Diphenylphosphansulfid erhält man durch Oxidation von $HPPh_2$ mit elementarem Schwefel[143] in benzolischer Lösung. Diphenylphosphan kann durch Einwirkung von Natrium auf PPh_3 in flüssigem Ammoniak und anschließender Hydrolyse gewonnen werden[144]. Dimethylaminodimethylphosphan ist aus $(CH_3)_2PCl$, welches durch Entschwefelung von $(CH_3)_2PSCl$ mit n-C_4H_9P entsteht[145], und $(CH_3)_2NH$ erhältlich[146]. Trifluormethansulfonsäureanhydrid bildet sich bei der Dehydratisierung von CF_3SO_3H mit P_4O_{10}[147]. Die entsprechenden Diole HO-$(CH_2)_n$-OH (n = 2, 3, 8), $(HOCH_2)_2C(CH_3)_2$ und Pentamethylenoxid wurden freundlicherweise von der BASF Aktiengesellschaft zur Verfügung gestellt.

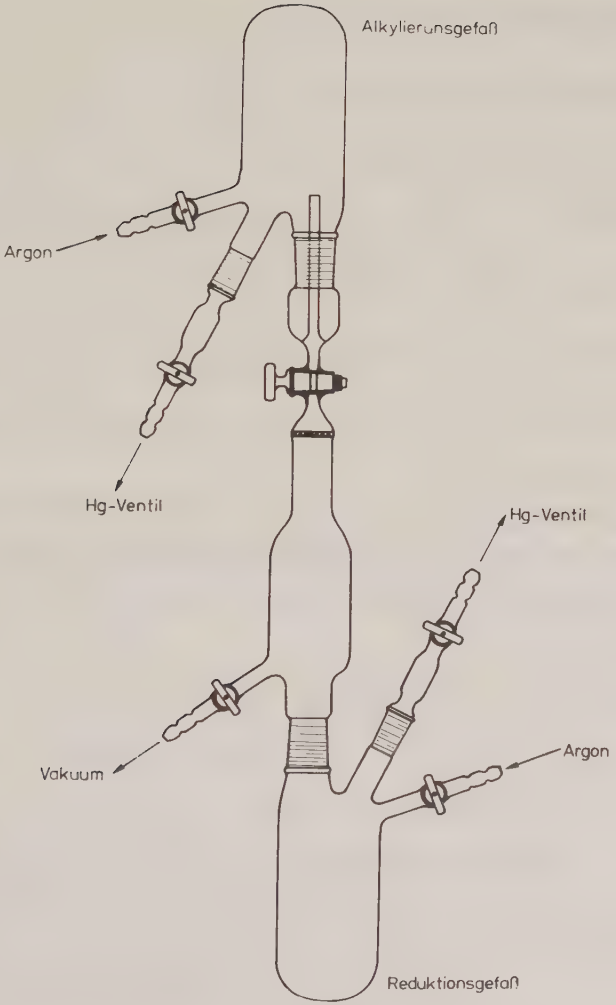


Abb. 24. Versuchsanordnung für die Darstellung von $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ und ihre anschließende Umsetzung mit Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten)

3. Bemerkungen zu den Analysen

Zur Bestimmung der Metall-, Halogen- und Schwefelwerte wurden die Verbindungen in der Parrbombe mit Na_2O_2 in Ethylenglykol aufgeschlossen[148].

Die Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte erfolgten mikroelementaranalytisch mit einer Anlage der Firma Carlo Erba, Modell 1104.

Die Bromwerte findet man durch Titration mit Quecksilberperchlorat gegenüber Diphenylcarbazon[149].

Zur Schwefelbestimmung wird mit Bariumperchlorat (Indikator Thorin) titriert[150].

Mangan wird als MnO_2 abgetrennt, mit HCl aufgenommen und mit Komplexon (Titriplex III, Merck) maßanalytisch bestimmt[151].

Die Bestimmung von Natrium erfolgte flammenphotometrisch.

4. Bemerkungen zu den Messungen

IR-Spektren: Beckman IR 12 und Spektrometer IFS 113c der Fa. Bruker.- Raman-Spektren: Coderg PH 1 (Spectra Physics Argon-Laser; Erregerlinie 514,5 nm; Energie 300 mW; Coherent Radiation Krypton-Laser; Erregerlinie 647,1 nm; Energie 300 mW).- Massenspektren: Varian MAT 711 A und MS 9 AEI Scientific Apparatus. ^1H-, ^{13}C-{^1H}- und ^{31}P-{^1H}-NMR-Spektren: Bruker WP 80 bzw. HFX 90 (Meßfrequenz 22,63 und 32,39 bzw. 36,43 MHz; int. Standard TMS bzw. ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D_2O).- Gaschromatographische Untersuchungen: Carlo Erba Fraktovap 2400 T, Detektor: WLD.- Molmassen: Dampfdruckosmometer der

Fa. Knauer. Röntgenstrukturanalysen: Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD-4 der Fa. Enraf-Nonius (Graphitmonochromator, monochromatische CuK_α- bzw. MoK_α-Strahlung).

5. Verbesserte Darstellung von Bromo(tetracarbonyl)(hydroxydimethylphosphan)mangan

850,0 mg (2,4 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2N(CH_3)_2$ werden in 50 ml Ether gelöst und mit einem Überschuß von wäßriger HCl versetzt. Nach 1 h wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit n-Hexan aufgenommen. Nach dem Trocknen der n-Hexan-Phase über Na_2SO_4 wird diese bis zur Trübung eingeengt und auf - 20°C abgekühlt. Nach einiger Zeit kristallisiert $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ analysenrein aus. Ausbeute 640 mg (80,5 %).

$C_6H_7O_5MnPBr$ (325)

Ber. C 22,25 H 2,15 Br 24,61 Mn 16,92

Gef. C 22,13 H 2,00 Br 24,42 Mn 17,05

Molmasse 326 (massenspektrometr., bez. auf ^{81}Br)

I. Darstellung der anionischen Zweikern-Komplexe $Na_2\{(OC)_4MnPR_2A\}_2$ (A = O: R = CH_3, Ph; A = S: R = CH_3)

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der zweikernigen Anionen $Na_2\{(OC)_4MnPR_2O\}_2$ (R = CH_3, Ph)

Zu einem zweifachen Überschuß von 0,5proz. Natriumamalgam gibt man die Lösung von $(OC)_4BrMnPR_2OH$ in 100 ml Ether. Nach Beendigung der Gasentwicklung und NaBr-Abscheidung wird noch 1 h bei 20°C gerührt. Nach dem Filtrieren (D4) und

Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die Natriumsalze $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]_2$. Zur Entfernung des Kristallethers erwärmt man im Hochvakuum auf 80°C.

1. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylphosphinito)manganat(0) (Mn-Mn)]. Einwaage 760,0 mg (2,34 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 45 g 0,5proz. Natriumamalgam. Ausbeute 590 mg (94%); Zers.-P. 191°C. Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 925 $l \cdot mol^{-1}$; μ = 2,89 $cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{12}H_{12}Mn_2Na_2O_{10}P_2$ (533,93)

Ber. C 26,99 H 2,26 Mn 20,58 Na 8,61

Gef. C 26,03 H 2,88 Mn 19,90 Na 8,27

Molmasse 562 (osmometr. in THF)

2. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(diphenylphosphinito)-manganat(0) (Mn-Mn)]. Einwaage 930,0 mg (2,07 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 40 g 0,5proz. Natriumamalgam. Ausbeute 772 mg (95%); Zers.-P. 193°C. Leitfähigkeit (THF, 20°C): V = 1984 $l \cdot mol^{-1}$; μ = 4,94 $cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{32}H_{20}Mn_2Na_2O_{10}P_2$ (782,2)

Ber. C 49,11 H 2,56 Mn 14,07 Na 5,88

Gef. C 48,60 H 3,24 Mn 13,80 Na 6,35

Molmasse 751 (osmometr. in THF)

3. Dinatrium-bis[tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito)-manganat(0) (Mn-Mn)]. Zu 18,5 g 0,5proz. Natriumamalgam (zweifacher Überschuß) gibt man eine Lösung aus 325,0 mg (1,05 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$ in 50 ml Dimethoxyethan (DME). Nach Beendigung der Gasentwicklung und NaBr-Abscheidung wird

noch 30 min bei 20°C gerührt. Der Reaktionsablauf wird IR-spektroskopisch kontrolliert. Nach dem Filtrieren (D 4) und Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man das gelbe Natriumsalz $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$. Zur Entfernung des Kristallsolvens erwärmt man 1-2 h auf 60°C im Hochvakuum. Ausbeute 270 mg (92,8 %). Zers.-P. 154°C. Leitfähigkeit (THF, 20°C): $V = 1015\ l \cdot mol^{-1}$; $\mu = 3{,}02\ cm^2 \cdot mol^{-1} \cdot \Omega^{-1}$.

$C_{12}H_{12}Mn_2Na_2O_8P_2S_2$ (566,2)

Ber. C 25,46 H 2,14 Mn 19,41 Na 8,12 S 11,32

Gef. C 25,00 H 2,79 Mn 19,12 Na 8,18 S 11,08

Molmasse 572 (osmometr. in THF)

II. Darstellung der anionischen Einkern-Komplexe $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ (A = O, R = CH_3, Ph; A = S, R = CH_3)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der einkernigen Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$

Eine Lösung von 0,6 bis 1 mmol $(OC)_4BrMnPR_2AH$ in 50 ml DME wird mit einem fünffachen Überschuß feinverteiltem Natrium versetzt und 4 h gerührt. Anschließend wird filtriert (D 4) und das Solvens im Vakuum entfernt. Trocknung bei 60°C im Hochvakuum ergibt die gelben (A = O) bzw. ockerfarbenen (A = S) Salze $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$.

1. Dinatrium-tetracarbonyl(dimethylphosphinito)manganat(-I).

Einwaage 302,0 mg (0,93 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 320,0 mg (14 mmol) Natrium. Ausbeute 275 mg (92 %). Zers.-P. 178°C

$C_6H_6MnNa_2O_5P$ (300,1)

Ber. C 24,85 H 2,02 Mn 18,94 Na 15,85

Gef. C 25,43 H 2,45 Mn 18,33 Na 15,95

2. Dinatrium-tetracarbonyl(diphenylphosphinito)manganat(-I).

Einwaage 458,0 mg (1,02 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 350,0 mg (15,3 mmol) Natrium. Ausbeute 476 mg (97 %). Zers.-P. 185°C.

$C_{16}H_{10}MnNa_2O_5P$ (414,2)

Ber. C 46,38 H 4,64 Mn 13,28 Na 11,10

Gef. C 45,80 H 4,48 Mn 13,13 Na 11,64

3. Dinatrium-tetracarbonyl(dimethylthiophosphinito-manganat(-I). Einwaage 346,0 mg (1,01 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$ und 345,0 mg (15 mmol) Natrium. Ausbeute 287 mg (93,8 %). Zers.-P. 158°C

$C_6H_6MnNa_2O_4PS$ (306,1)

Ber. C 23,54 H 1,98 Mn 17,94 Na 15,03 S 10,48

Gef. C 24,00 H 2,54 Mn 17,35 Na 15,20 S 10,01

III. Kationische Alkylierung der Anionen $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ mit Dimethylsulfat

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der zweifach methylierten Mangancarbonyl-Derivate $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (A = O, R = CH_3, Ph; A = S, R = CH_3)

Eine Lösung aus ca. 1 mmol $Na_2[(OC)_4MnPR_2A]$ in 50 ml DME wird zu einer solchen von 4 mmol $(CH_3O)_2SO_2$ in 10 ml DME getropft. Nach zwei h bei 20°C (R = CH_3) bzw. vier h erhitzen unter Rückfluß (R = Ph) wird filtriert (D 4) und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Destillation des

Rückstandes im Hochvakuum bei 30°C ergibt die hellgelben, flüssigen Methylverbindungen $CH_3Mn(CO)_4P(CH_3)_2ACH_3$. Das P-phenyl substituierte Produkt wird durch säulenchromatographische Aufarbeitung des Rückstandes gereinigt (L = 0,3 m, Ø 25 mm, Kieselgel, Akt. III, Elutionsmittel: n-Hexan)

1. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydimethylphosphan)mangan

Einwaage 308,0 mg (0,95 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$, 328,0 mg (14,3 mmol) Natrium und 480,0 mg (3,8 mmol) $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 135 mg (52 %).

$C_8H_{12}MnO_5P$ (274,1)

Ber. C 35,05 H 4,41 Mn 20,10

Gef. C 35,13 H 4,50 Mn 19,97

Molmasse 274 (massenspektrometr.)

2. Tetracarbonyl(methyl)(methoxydiphenylphosphan)mangan

Einwaage 445,0 mg (0,99 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$, 345,0 mg (15 mmol) Natrium und 500,0 mg $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 190 mg (48 %).

$C_{18}H_{16}MnO_5P$ (398,2)

Ber. C 54,27 H 4,02 Mn 11,64

Gef. C 54,74 H 4,37 Mn 10,84

Molmasse 398 (massenspektrometr.)

3. Tetracarbonyl(methyl)(dimethylmethylmercaptophosphan)-mangan. Einwaage 350,0 mg (1 mmol), 345,0 mg Na (15 mmol) und 500,0 mg $(CH_3O)_2SO_2$. Ausbeute 160 mg (55 %).

$C_8H_{12}MnO_4PS$ (290,2)

Ber. C 33,11 H 4,17 Mn 18,93 S 11,04

Gef. C 33,16 H 3,39 Mn 18,76 S 11,79

Molmasse 290 (massenspektrometr.)

4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-2-phospha-1-thia-3-manganacyclohexan

a) Aus $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]$ und 1,3-Dibrompropan: Eine Lösung von 1 mmol $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]$ (aus 448,0 mg $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2SH$) in 50 ml DME wird bei 20°C zu einer solchen von 200,0 mg (1 mmol) $BrCH_2CH_2CH_2Br$ in 30 ml DME getropft. Nach 4 h wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert und die Lösung filtriert (D 3). Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum orangefarbene Rückstand wird einer Destillation bei 30°C im Hochvakuum unterworfen. $(OC)_4Mn\overline{P(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ scheidet sich als hellgelbes Öl ab. Ausbeute 70 mg (23,2 %).

$C_9H_{12}MnO_4PS$ (302,2)

Ber. C 35,77 H 4,00 Mn 18,19 S 10,60

Gef.a) C 35,42 H 3,91 Mn 17,84 S 11,30

b) C 35,37 H 3,95 Mn 18,04 S 10,90

Molmasse 302 (massenspektrometr.)

b) Aus $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ und 1,3-Dibrompropan: Zu einer Lösung aus 216,0 mg (1,07 mmol) $BrCH_2CH_2CH_2Br$ in 20 ml DME tropft man eine solche aus 606,0 mg (1,07 mmol) $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$ in 30 ml DME. Nach vier h wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der verbliebene Rest dreimal mit 10 ml n-Hexan extrahiert und filtriert (D 3).

Anschließend entfernt man das n-Hexan im Vakuum und unterwirft den öligen Rückstand einer Destillation bei 30°C im Hochvakuum, wobei $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2SCH_2CH_2CH_2}$ in analysenreiner Form erhalten wird. Ausbeute (bez. auf $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2S]_2$) 81 mg (25 %).

IV. 3,3,3,3,4,4,4,4-Oktacarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2,5-diphospha-3,4-dimanganacyclopentan. Eine Lösung von 1,1 mmol $Na_2[(OC)_4MnP(CH_3)_2O]$ (aus 360,0 mg $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 380,0 mg Natrium) in 50 ml THF wird zu einer solchen von 220,0 mg (1,1 mmol) $Br(CH_2)_3Br$ in 30 ml THF getropft. Nach Beendigung der Zugabe wird die Reaktionslösung vier h unter Rückfluß erhitzt. Anschliessend kühlt man auf 20°C, filtriert (D 4) und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml n-Hexan bei 40°C extrahiert und die vereinigten n-Hexan-Fraktionen bis zur Trübung eingeengt. Nach dem Abkühlen auf - 20°C kristallisiert gelbes $(H_3C)_2\overline{P(OC)_4MnMn(CO)_4P(CH_3)_2O}$. Ausbeute 160 mg (31 %). Zers.-P. 167°C.

$C_{12}H_{12}Mn_2O_9P_2$ (472,1)

Ber. C 30,53 H 2,56 Mn 23,29

Gef. C 30,27 H 2,48 Mn 22,87

Molmasse 472 (massenspektrometr.)

V. Darstellung der Manganacycloalkane $(OC)_4\overline{MnPR_2O(CH_2)}_n$ (R = CH_3, Ph; n = 1-5)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganacyclobutane $(OC)_4\overline{MnPR_2OCH_2}$ (R = CH_3, Ph)

Eine Lösung von $((OC)_4MnPR_2O)^{2-}$, welche durch Reduktion von ca. 1 mmol $(OC)_4BrMnPR_2OH$ mit 15 mmol Natrium in 20 ml DME dargestellt wurde, wird bei 20°C zu einer solchen von ca. 4 mmol CH_2Cl_2 in 40 ml n-Heptan getropft. Nach 12 h wird das Solvensgemisch filtriert (D 4) und im Hochvakuum bei 10° bis 15°C abgezogen. $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2}$ erhält man direkt durch Sublimation aus dem Rückstand. Bei $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ wird der Rückstand mit 40 ml n-Heptan extrahiert und die Lösung filtriert (D 3). Nach dem Einengen und anschließendem Abkühlen der n-Heptan-Fraktion auf - 50°C kristallisiert das entsprechende Manganacyclobutan in analysenreiner Form.

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan. Einwaage 375,0 mg (1,1 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$, 380,0 mg (15,5 mmol) Natrium und 390,0 mg (4,5 mmol) CH_2Cl_2. Ausbeute 86 mg (29 %).

Schmp. 63°C

$C_7H_8MnO_5P$ (258,1)

Ber. C 32,59 H 3,12 Mn 21,29

Gef. C 32,73 H 2,85 Mn 21,04

Molmasse 258 (massenspektrometr.)

2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclobutan. Einwaage 656,0 mg (1,46 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$, 503,0 mg (22 mmol) Natrium und 510,0 mg (6 mmol) CH_2Cl_2. Ausbeute 163 mg (34 %).

Schmp. 78°C.

$C_{17}H_{12}MnO_5P$ (382,2)

Ber. C 53,43 H 3,16 Mn 14,37

Gef. C 53,20 H 3,22 Mn 14,18

Molmasse 382 (massenspektrometr.)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Manganacycloalkane $(OC)_4Mn\overline{PR_2O(CH_2)}_n$ und $(OC)_4Mn\overline{PR_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ (R = CH_3: n = 3, 4; R = Ph: n = 2 - 4)

Eine Lösung von ca. 1 mmol $Na_2[(OC)_4MnPR_2O]$, welche durch Reduktion von ca. 1 mmol $(OC)_4BrMnPR_2OH$ mit 15 mmol Natrium in 50 ml DME entsteht, tropft man bei 20°C zu einer solchen von ca. 1 mmol $(CF_3SO_2OCH_2)_2(CR_2)_n$ in 30 ml DME. Nach 1 h (bei $(CF_3SO_2OCH_2)_2(CH_2)_n$) bzw. nach 4 h (bei $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$) wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 ml n-Heptan extrahiert. Die vereinigten n-Heptan-Fraktionen werden filtriert (D 3) und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Sublimation der Rückstände ergibt die entsprechenden Manganacycloalkane. Die P-phenylsubstituierten Derivate können auch säulenchromatographisch aufgearbeitet werden, wodurch die Ausbeute verbessert werden kann. (Kieselgel, Akt. III, L = 15 cm, Ø = 25 mm, Elutionsmittel: n-Hexan).

3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan. Einwaage 340,0 mg (1,05 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 357,0 mg (1,05 mmol) $CH_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$. Bei der Sublimation im Hochvakuum bei 20°C scheiden sich an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Sublimationsfinger farblose Kristalle ab. Ausbeute 170 mg (59,4 %).

Schmp. 19°C

$C_9H_{12}MnO_5P$ (286,1)

Ber. C 37,78 H 4,23 Mn 19,20

Gef. C 37,33 H 3,98 Mn 19,01

Molmasse 286 (massenspektrometr.)

4. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan. Einwaage 360,0 mg (1,11 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 408,0 mg (1,11 mmol) $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$. Ausbeute 190 mg (54 %).

$C_{11}H_{16}MnO_5P$ (314,1)

Ber. C 42,05 H 5,13 Mn 17,49

Gef. C 42,65 H 5,38 Mn 17,13

Molmasse 314 (massenspektrometr.)

5. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-dimethyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan. Einwaage 373,0 mg (1,15 mmol) $(OC)_4BrMnP(CH_3)_2OH$ und 407,0 mg (1,15 mmol) $(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$. Sublimation entsprechend $(OC)_4\overline{MnP(CH_3)_2OCH_2CH_2CH_2}$ ergibt farblose Kristalle. Ausbeute 185 mg (61,7 %). Schmp. 16°C.

$C_{10}H_{14}MnO_5P$ (300,1)

Ber. C 40,02 H 4,70 Mn 18,30

Gef. C 39,73 H 4,75 Mn 18,21

Molmasse 300 (massenspektrometr.)

6. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan. Einwaage 480,0 mg (1,08 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 350,0 mg (1,08 mmol) $(CH_2OSO_2CF_3)_2$. Ausbeute<0,1 %. $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2}$ wurde IR-spektroskopisch identifiziert (vgl. Tab.5).

7. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan: Einwaage 470,0 mg (1,04 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 357,0 mg (1,84 mmol) $(CF_3SO_2OCH_2)_2CH_2$. Ausbeute 103 mg (25 %). Schmp. 118°C.

$C_{19}H_{16}MnO_5P$ (410,2)

Ber. C 55,62 H 3,93 Mn 13,39

Gef. C 55,92 H 3,78 Mn 13,14

Molmasse 410 (massenspektrometr.)

8. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-5,5-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclohexan: Einwaage 495,0 mg (1,1 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 404,0 mg (1,1 mmol) $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$. Ausbeute 70 mg (15 %). Schmp. 108°C.

$C_{21}H_{20}MnO_5P$ (438,28)

Ber. C 57,54 H 4,60 Mn 12,54

Gef. C 57,32 H 4,72 Mn 12,47

Molmasse 438 (massenspektrometr.)

9. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacycloheptan: Einwaage 427,0 mg (0,95 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 338,0 mg (0,95 mmol) $(CF_3SO_2OCH_2CH_2)_2$. Ausbeute: a) Reinigung durch Sublimation ergab 237 mg (56 %); b) Reinigung durch Säulenchromatographie ergab 342 mg (85 %). Schmp. 94°C.

$C_{20}H_{18}MnO_5P$ (424,2)

Ber. C 56,62 H 4,28 Mn 12,95

Gef. C 56,42 H 4,16 Mn 12,70

Molmasse 424 (massenspektrometr.)

10. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclooctan: Eine Lösung von 1,1 mmol $[(OC)_4MnPPh_2O]^{2-}$ (aus 495,0 mg $(OC)_4BrMnPPh_2OH$) in 50 ml DME wird innerhalb 15 min zu einer solchen von 405,0 mg (1,1 mmol) $CH_2(CH_2CH_2OSO_2CF_3)_2$ getropft. Anschließend kühlt man die Reaktionsmischung sofort auf 0°C ab und zieht das Solvens im Hochvakuum ab. Der Rückstand wird mit 40 ml n-Heptan aufgenommen und die Lösung filtriert (D 3). Nach dem Entfernen des n-Heptans im Vakuum bei 0°C erhält man einen gelben öligen Rückstand, der sich als ein Gemisch aus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$ [94] erweist.

a) Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$: MS (70 eV): m/e = 438 (0,5 %, M^+); 424 (1,3 %, M - CH_2); 396 (0,7 %, M - CH_2 - CO); 368 (2 %, M - CH_2 - 2 CO); 340 (7,8 %, M - CH_2 - 3 CO).

b) Nachweis von $CH_3Mn(CO)_4P(C_6H_5)_2OCH_3$: MS (70 eV): m/e = 398 (1,4 %, M^+).- ^{1}H-NMR (C_6D_6): δ = 2,95 (d, J = 12,3 Hz; $POCH_3$); - 0,09 (d, J = 7,6 Hz; $PMnCH_3$) (Lit.[94] (in $CDCl_3$): δ = 3,38 (d, J = 12,3 Hz); -0,49 ppm (d, J = 7,6 Hz))

VI. Darstellung der Insertionsprodukte $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CR_2CH_2SO_2}$ (R = H, CH_3) und $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CO}$

Allgemeine Vorschrift für die Einschiebung von SO_2 in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CR_2CH_2}$ (R = H, CH_3)

Man läßt auf 0,2 bis 0,5 mmol $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CR_2CH_2}$ 1 h 10 bis 20 ml flüssiges SO_2 einwirken. Nach dem Verdampfen von Schwefeldioxid wird das hellgelbe Rohprodukt säulenchromatisch (Kieselgel, Akt. 0, L = 10 cm, Ø = 10 mm) gereinigt. Als Elutionsmittel dient Chloroform und anschliessend Ethanol. Aus der Ethanol-Fraktion erhält man nach dem Entfernen des Solvens die analysenreinen Verbindungen.

1. 3,3,3,3- Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-mangana-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid): Einwaage 70,0 mg (0,17 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ und 10 ml SO_2. Ausbeute 75 mg (94 %). Zers.-P. 178°C. ^{31}P-{^{1}H}-NMR (in THF): δ = 157,7 ppm (s).

$C_{19}H_{16}MnO_7P$ (474,3)

Ber. C 48,11 H 3,40 Mn 11,56 S 6,67

Gef. C 47,79 H 3,33 Mn 11,30 S 6,91

Molmasse 474 (massenspektrometr.)

2. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-6,6-dimethyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-mangana-4λ^6-thiacycloheptan(S,S-dioxid).
Einwaage 210,0 mg (0,48 mmol) $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2C(CH_3)_2CH_2}$ und 20 ml SO_2. Ausbeute 240,0 mg (100 %). Zers.-P. 102°C.
^{31}P-{^1H}-NMR (in THF): δ = 164,8 ppm (s).

$C_{21}H_{20}MnO_7PS$ (502,3)
Ber. C 50,21 H 4,01 Mn 10,94 S 6,38
Gef. C 50,02 H 4,11 Mn 10,62 S 6,37
Molmasse 502 (massenspektrometr.)

3. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclooktanon(4). Eine Lösung von 170,0 mg (0,40 mmol) $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ in 20 ml n-Heptan setzt man in einem 500 ml Hochdruck-Rollautoklaven 30 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar aus. Nach dem Öffnen des Autoklaven erhält man eine in n-Heptan unlösliche farblose Verbindung, die sich als CO-Insertionsprodukt erweist. Ausbeute 180 mg (100 %). Zers.-P. 20°C.

$C_{21}H_{18}MnO_6P$ (452,3)
Ber. C 55,77 H 4,01 Mn 12,15
Gef. C 55,83 H 4,09 Mn 12,03
Molmasse 452 (massenspektrometr.)

4. Pentacarbonyl(diphenylphosphorylmethyl)mangan. 128,0 mg (0,34 mmol) $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2}$ werden in 20 ml n-Heptan gelöst und 30 h bei 80°C einem CO-Druck von 300 bar ausgesetzt. Nach dem Öffnen des Autoklaven findet man kristallines $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ in analysenreiner Form. Ausbeute 120 mg (83,6 %). Zers.-P. 138°C. ^{31}P-{^1H}-NMR (THF): δ = 35,2 ppm (s).

$C_{18}H_{12}MnO_6P$ (410,2)

Ber. C 52,71 H 2,95 Mn 13,39

Gef. C 52,80 H 2,79 Mn 13,13

Molmasse 410 (massenspektrometr.)

VII. Umsetzung von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ mit HBr. In eine Lösung aus 253,0 mg (0,56 mmol) $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CO}$ in 20 ml CCl_4 wird 20 min ein gleichmäßiger, trockener HBr-Gasstrom geleitet. Eine säulenchromatische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergibt das Manganacycloheptan $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$ und $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$.

a) Nachweis von $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2}$: IR ($cm^{-1}$): ν (C-O) (in n-Hexan): 2061 m, 1994 st, 1977 sst, 1946 st; (Lit.[115] (n-Hexan): 2061 m-st, 1994 st, 1977 sst, 1946 cm^{-1} st).

Ber. C 56,62 H 4,28 Mn 12,95

Gef. C 56,73 H 4,40 Mn 12,63

Molmasse 424 (massenspektrometr.)

b) Nachweis von $(OC)_4BrMnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_3$: IR ($cm^{-1}$): ν (C-O) (in CCl_4): 2092 m-st, 2028 st, 2008 sst, 1966 st-sst; (Lit.[127] $(OC)_4BrMnPPh_2CH_2Cl$ (CCl_4): 2093 m-st, 2030 st, 2010 sst, 1966 cm^{-1} st-sst).

$C_{20}H_{19}BrMnO_5P$ (505,2)

Ber. C 47,56 H 3,79 Br 15,82

Gef. C 46,93 H 3,48 Br 16,27

Molmasse 506 (massenspektrometr., bez. auf ^{81}Br)

VIII. Umsetzung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2O]$ mit Monochloracetylchlorid

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentanon(5). Eine Lösung von 1,05 mmol $Na_2[(CO)_4MnPPh_2O]$ (aus 471,0 mg $(OC)_4BrMnPPh_2OH$ und 360,0 mg Natrium) in 50 ml THF wird bei 20°C in eine solche von 118,0 mg (1,05 mmol) $ClCH_2C(O)Cl$ in 30 ml THF getropft. Nach 1 h wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und filtriert. Anschließend wird n-Hexan im Vakuum abgezogen und die verbliebene gelbe, hochviskose Substanz IR- und massenspektrometrisch als $(OC)_4\overline{MnPPh_2OC(O)CH_2}$ identifiziert (vgl. Tab. 18 und Abb. 19).

$C_{18}H_{12}MnO_6P$ (410,2)

Ber. C 52,73 H 2,95 Mn 13,41

Gef. C 52,54 H 2,73 Mn 13,20

Molmasse 410 (massenspektrometr.)

IX. Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ mit Natrium

1. Dinatrium-tetracarbonyl(diphenylphosphido)manganat(-I)

Eine Lösung von 427,0 mg (1,01 mmol) $(OC)_4BrMnPPh_2H$ in 50 ml DME wird mit einem fünffachen Überschuß von fein verteiltem Natrium (345,0 mg, 15 mmol) versetzt. Nach 6-12 h Rühren, die Reduktion muß IR-spektroskopisch kontrolliert werden, wird von ungelösten Bestandteilen abfiltriert (D 4) und das Solvens im Hochvakuum entfernt. Nach dem Trocknen des gelbbraunen Rückstandes bei 60°C im Hochvakuum erhält man hochempfindliches $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$. Ausbeute 400 mg (92 %).

Zers.-P. (unter Argon) 168°C.

$C_{16}H_{10}MnNa_2O_4P$ (398,2)

Ber. C 48,28 H 2,53 Mn 13,81 Na 11,56

Gef. C 48,74 H 2,97 Mn 13,52 Na 11,26

X. Kationische Alkylierung von $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ mit 1,3-Dibrompropan

1. 3,3,3,3-Tetracarbonyl-2,2-diphenyl-1-oxa-2-phospha-3-manganacyclopentan. Zu einer Lösung von 196,0 mg (0,97 mmol) $BrCH_2CH_2CH_2Br$ in 30 ml THF tropft man eine solche aus 0,97 mmol $Na_2[(OC)_4MnPPh_2]$ (aus 410,0 mg $(OC)_4BrMnPPh_2H$ und 335,0 mg Natrium) in 50 ml THF. Nach 2 h wird das Solvens im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 ml n-Hexan extrahiert. Die filtrierten n-Hexan-Fraktionen werden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Sublimation des Rückstandes ergibt farbloses $(OC)_4MnPPh_2CH_2CH_2CH_2$. Ausbeute 46 mg (12 %). Schmp. 112°C.

$C_{19}H_{16}MnO_4P$ (394,2)

Ber. C 57,92 H 4,06 Mn 13,95

Gef. C 57,73 H 4,00 Mn 13,54

Molmasse 394 (massenspektrometr.)

XI. Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkandiylbis(trifluormethansulfonate) $[R_2C]_n(CH_2OSO_2CF_3)_2$ (R = H, n = 0, 1; R = CH_3, n = 1)

Zu 50 mmol $(CF_3SO_2)_2O$, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2, tropft man bei 0°C innerhalb 1 h eine Mischung des entsprechenden

Alkandiols (25 mmol), Pyridin (50 mmol) und 20 ml CH_2Cl_2. Anschließend wird filtriert (D 3), dreimal mit 10 ml H_2O gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Anschließende säulenchromatographische Reinigung (L = 0,3 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel: CH_2Cl_2) und Entfernung des Solvens im Vakuum ergibt die analysenreinen Produkte $(CF_3SO_2OCH_2)_2$ und $(CF_3SO_2OCH_2)_2CR_3$ (R = H, CH_3)

1. Ethan-1,2-diylbis(trifluormethansulfonat). Einwaage 1,65 g (25,0 mmol) $(-CH_2OH)_2$ und 14,13 g (50,1 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 7,6 g (93,3 %). Schmp. 5°C. IR (Film): 1426 sst, 1254 st, 1213 sst, 1147 st, 928 cm^{-1} sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC).

$C_4H_4F_6O_6S_2$ (326,2)

Ber. C 14,73 H 1,23 S 19,66

Gef. C 14,51 H 1,36 S 19,30

2. Propan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat). Einwaage 1,90 g (25,0 mmol) $CH_2(CH_2OH)_2$ und 14,1 g (50 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 7,2 g (84,7 %). Schmp. 10°C. IR (Film): 1428 sst, 1416 sst, 1252 st, 1207 sst, 1147 st, 956 sst, 932 cm^{-1} sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC), MS (70 eV): m/e = 207 (0,1 %, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2O^+$); 191 (10,7 %, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2^+$); 163 (4 %, $CF_3SO_3CH_2^+$); 69 (100 %, CF_3^+).

$C_5H_6F_6O_6S_2$ (340,2)

Ber. C 17,65 H 1,76 F 33,51 S 18,85

Gef. C 17,84 H 1,88 F 34,18 S 19,30

3. 2,2-Dimethylpropan-1,3-diylbis(trifluormethansulfonat).

Einwaage 2,6 g (25,0 mmol) $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$ und 14,1 g (50,0 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$. Ausbeute 8,0 g (86 %). Schmp. -10°C. IR (Film): 1422 sst, 1256 st, 1215 sst, 1149 st, 962 sst, 945 cm^{-1} sst (CH_3, CH_2, CF_3, SO_2, SOC). MS (70 eV): m/e = 219 (0,2 %, $CF_3SO_3CH_2C(CH_3)_2CH_2^+$); (17,4 %, $CF_3SO_3CH_2C(CH_3)_2^+$); 69 (100 %, CF_3^+).

$C_7H_{10}F_6O_6S_2$ (368,3)

Ber. C 22,84 H 2,72 F 30,96 S 17,42

Gef. C 23,10 H 2,79 F 31,37 S 17,52

4. Pentan-1,5-diylbis(trifluormethansulfonat). Zu einer Lösung aus 2,25 g (26,2 mmol) $CH_2(CH_2)_3CH_2O$ und 50 ml CH_2Cl_2 tropft man langsam bei -50°C eine solche aus 7,43 g (26,2 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 50 ml CH_2Cl_2. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 20°C erwärmt, dreimal mit 10 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen von CH_2Cl_2 im Vakuum erhält man eine hochviskose, farblose Flüssigkeit. Ausbeute 9,1 g (94,3 %). IR (Film): 1417 sst, 1252 st, 1206 sst, 1150 st, 937 cm^{-1} sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC). MS (70 eV): m/e = 191 (0,3 %, $CF_3SO_3CH_2CH_2CH_2^+$); 163 (0,3 %, $CF_3SO_3CH_2CH_2^+$); 69 (100 %, CF_3^+).

$C_7H_{10}F_6O_6S_2$ (368,3)

Ber. C 22,84 H 2,72 F 30,96 S 17,42

Gef. C 22,90 H 2,78 F 32,40 S 18,47

5. Dekan-1,10-diylbis(trifluormethansulfonat). 4,36 g (25,0 mmol) $(CH_2)_8(CH_2OH)_2$ werden zusammen mit 4,0 g (50 mmol) Pyridin bei 40°C in 50 ml $CHCl_3$ gelöst und zu

einer Lösung von 14,20 g (50,3 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 50 ml $CHCl_3$ bei 20°C getropft. Anschließend wird von $(C_5H_6N)(O_3SCF_3)$ abfiltriert (D 3), die Lösung dreimal mit 10 ml H_2O gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, Akt. 0, L = 0,3 m, Ø = 25 mm; Elutionsmittel: CH_2Cl_2) ergibt farbloses $(CH_2)_8(CH_2OSO_2CF_3)_2$. Ausbeute 5,3 g (48,2 %). IR (Film): 1421 sst, 1251 st, 1215 sst, 1150 st, 939 cm^{-1} sst (CH_2, CF_3, SO_2, SOC). MS (70 eV): m/e = 288 (7 %, $CF_3SO_3C_{10}H_{19}^+$); 260 (2,3 %, $CF_3SO_3C_8H_{15}^+$); 69 (100 %, CF_3^+).

$C_{12}H_{20}F_6O_6S_2$ (438,4)

Ber. C 32,89 H 4,56 S 14,63

Gef. C 32,68 H 4,41 S 14,73

6. Neuartige Darstellung von 1,1,2,2-Tetraphenylethanon(2).

Eine Lösung von 2,85 g (10,1 mmol) $(CF_3SO_2)_2O$ in 100 ml CH_2Cl_2 wird mit 3,7 g (10,1 mmol) $(-CPh_2OH)_2$ und 1,60 g (20,2 mmol) Pyridin versetzt und bei 20°C 1 h gerührt. Anschließend wird filtriert (D 3) und die Lösung säulenchromatographisch (L = 0,25 m, Ø = 25 mm, Kieselgel, Akt. 0; Elutionsmittel: CH_2Cl_2) aufgearbeitet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum kristallisiert man farbloses $CPh_3C(O)Ph$ aus Benzol/Petrolether (Sdp. 60°-90°C) um. Ausbeute 3,2 g (90 %). Schmp. 178°C. (Lit.[134] 178-179°C). IR (KBr): 1677 st (>C=O) (Lit.[135] 1670 cm^{-1}). MS (70 eV): m/e = 243 (100 %, CPh_3^+); 105 (11,5 %, $C(O)Ph^+$).

$C_{26}H_{20}O$ (348,4)

Ber. C 89,63 H 5,79

Gef. C 89,58 H 6,09

XII. Experimentelles zur Strukturbestimmung

1. $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$

Einkristalle von $(OC)_4Mn\overline{PPh_2OCH_2CH_2CH_2}$ erhält man durch Umkristallisieren aus n-Heptan. Für die Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen 0,5 x 0,2 x 0,15 mm in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/c$ mit a = 913(2), b = 1371(2), c = 1642(3) pm und β = 115,39(2)°, Z = 4, $d_{ber.}$ = 1,462 g · cm^{-3}. Zur Auswertung der Struktur wurden die Intensitäten von 2318 symmetrieunabhängigen Reflexen bis zu einem Θ-Wert von 23° registriert. Ihre Lösung gelang mit einer Patterson-Synthese, aus der die Lage des Manganatoms zu entnehmen war. Nach einer Verfeinerung konnten mit nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen alle übrigen Atome mit Ausnahme von Wasserstoff gefunden werden. Mit Einheitsgewichten und nach Einführung anisotroper Temperaturfaktoren aller Atome (vgl. Tab. 21) konvergierte der R-Wert in einer abschließenden Verfeinerungsrechnung zu 0,036. Die Strukturfaktoren wurden mit den Atomfaktoren für neutrale Atome [152] und den in Tab. 21 angegebenen Atomparametern berechnet. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren sind in Tab. 22 aufgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SHEL-76[153] auf der Datenverarbeitungsanlage TR 440 des Rechenzentrums der Universität Tübingen durchgeführt.

Tab. 21. Ortskoordinaten (in Einheiten der Elementarzelle) und anisotrope Temperaturparameter (in pm^2). Der Temperaturfaktor ist gegeben durch den Ausdruck

$$T = \exp\{ -2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)\}.$$

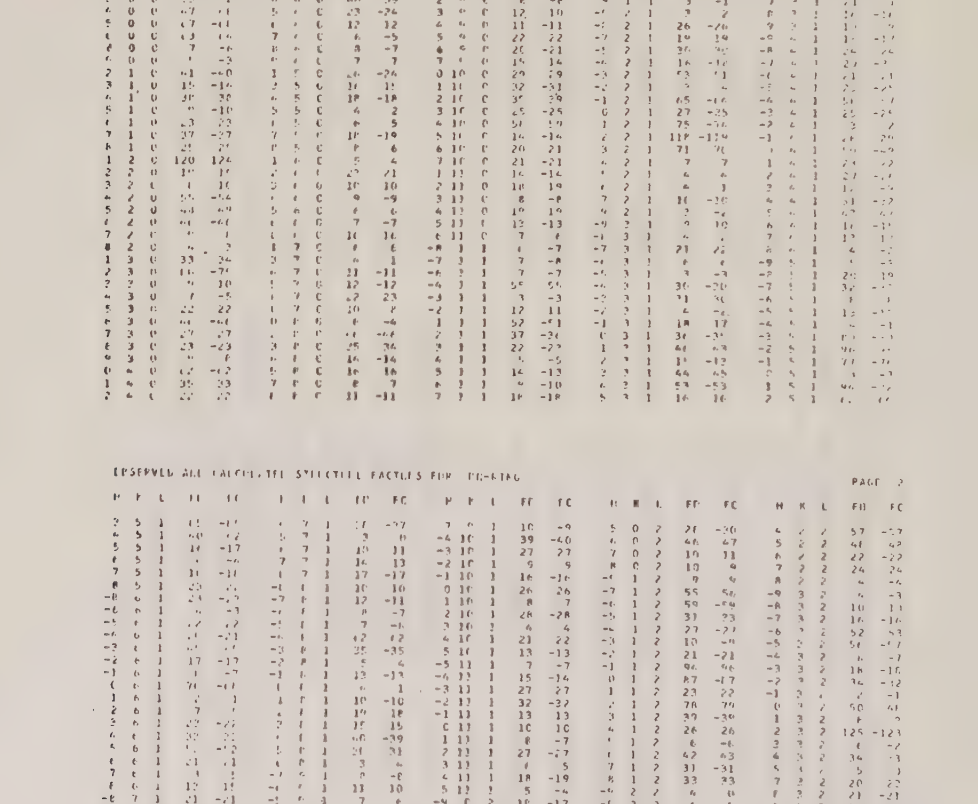
Die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle sind in Klammern angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(1)	0,3914(3)	0,3657(2)	0,1366(1)	437(12)	347(15)	472(13)	-100(11)	155(11)	113(16)
P(2)	0,3132(1)	0,2790(1)	0,0649(1)	369(4)	279(5)	389(4)	-24(4)	176(4)	-15(4)
Mn(3)	0,4782(1)	0,2073(0)	0,0113(0)	366(3)	298(3)	498(3)	-37(2)	215(2)	-7(2)
C(4)	0,6964(4)	0,2739(3)	0,1178(3)	371(19)	520(28)	781(28)	-142(22)	128(19)	-84(18)
C(5)	0,6763(5)	0,3646(3)	0,1656(3)	457(22)	723(34)	732(29)	-214(25)	133(21)	-122(21)
C(6)	0,5568(4)	0,3586(3)	0,2041(3)	533(23)	692(33)	534(23)	-179(22)	85(19)	-31(21)
C(7)	0,3037(4)	0,1514(3)	-0,0782(2)	492(21)	336(23)	545(22)	-8(17)	305(18)	-2(17)
O(7)	0,1949(3)	0,1157(2)	-0,1359(2)	609(17)	625(20)	583(17)	-131(15)	199(14)	-181(15)
C(8)	0,4774(4)	0,3209(3)	-0,0481(3)	479(21)	466(29)	648(25)	-22(20)	315(19)	-11(18)
O(8)	0,4868(4)	0,3915(2)	-0,0815(2)	885(22)	523(22)	1077(25)	206(19)	578(20)	-13(17)
C(9)	0,6202(4)	0,1546(3)	-0,0275(3)	471(21)	406(25)	743(26)	-88(19)	308(20)	-42(18)
O(9)	0,7118(4)	0,1230(2)	-0,0504(2)	690(19)	739(23)	1202(27)	-219(19)	615(20)	27(16)
C(10)	0,5242(4)	0,1094(3)	0,0949(3)	481(22)	414(27)	656(26)	-39(21)	209(19)	32(18)

Fortsetzung von Tab. 21.

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
O(10)	0,5613(4)	0,0505(2)	0,1489(2)	761(20)	569(22)	779(21)	223(17)	162(17)	113(16)
C(11)	0,1407(4)	0,3455(2)	-0,0169(2)	391(17)	328(23)	379(17)	-29(15)	207(14)	0(15)
C(12)	0,1600(4)	0,4413(3)	-0,0377(2)	453(19)	432(26)	466(20)	36(16)	255(16)	37(16)
C(13)	0,0302(4)	0,4936(3)	-0,0990(2)	599(23)	429(26)	516(22)	37(18)	302(19)	93(19)
C(14)	-0,1190(5)	0,4506(3)	-0,1407(2)	544(23)	587(32)	446(21)	9(19)	196(18)	190(20)
C(15)	-0,1401(4)	0,3552(3)	-0,1220(2)	423(21)	679(33)	506(22)	-129(21)	123(17)	-14(19)
C(16)	-0,0108(4)	0,3017(3)	-0,0596(2)	413(19)	442(25)	515(21)	-47(18)	171(16)	-37(17)
C(17)	0,2199(4)	0,1998(3)	0,1184(2)	429(18)	321(23)	422(18)	35(15)	215(15)	49(15)
C(18)	0,1869(4)	0,2359(3)	0,1883(2)	579(21)	423(26)	501(21)	-21(17)	292(18)	2(18)
C(19)	0,1097(5)	0,1769(3)	0,2260(2)	634(24)	659(32)	464(22)	-2(19)	346(19)	13(21)
C(20)	0,0636(5)	0,0831(3)	0,1955(2)	605(24)	595(31)	115(20)	115(20)	330(20)	-29(21)
C(21)	0,0971(5)	0,0472(3)	0,1270(3)	676(24)	418(27)	587(23)	45(18)	359(20)	-54(19)
C(22)	0,1753(4)	0,1051(3)	0,0886(2)	568(21)	383(26)	484(20)	-2(17)	305(17)	-18(17)

Tab. 22. Beobachtete (F_o) und berechnete (F_c) Strukturfaktoren für $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2}$



OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PH-PIPG

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	4	2	21	19	0	6	2	8	6	-2	0	2	5	5	6	11	2	4	1	-5	3	3	12	12
5	4	2	19	-19	-5	7	2	5	-5	-1	0	2	12	11	-10	1	3	4	-2	-4	3	3	18	18
6	4	2	21	22	-7	7	2	17	18	0	0	2	9	9	-8	1	3	15	15	-3	3	3	34	33
7	4	2	21	-22	-5	7	2	14	11	1	0	2	20	20	-6	1	3	12	12	-2	3	3	40	-40
8	4	2	0	10	-4	7	2	24	-26	2	0	2	27	-27	-5	1	3	10	-10	-1	3	3	151	152
-9	5	2	4	1	-3	7	2	19	20	3	0	2	6	-6	-4	1	3	5	6	0	3	3	82	-80
-1	5	2	12	11	-2	7	2	4	-5	4	0	2	14	-13	-3	1	3	19	19	1	3	3	77	75
-7	5	2	7	-6	-1	7	2	22	20	5	0	2	4	2	-2	1	3	27	26	2	3	3	58	-58
-6	5	2	17	-16	0	7	2	15	13	6	0	2	5	-5	-1	1	3	53	-51	3	3	3	7	-5
-5	5	2	23	26	2	7	2	5	-4	7	0	2	7	6	1	1	3	51	-50	4	3	3	32	-35
-4	5	2	10	-10	3	7	2	15	16	-6	10	2	13	13	2	1	3	17	-17	5	3	3	25	25
-1	5	2	27	28	4	7	2	5	5	-5	10	2	18	-16	3	1	3	34	32	6	3	3	5	-9
0	5	2	72	-69	5	7	2	16	-16	-4	10	2	46	40	5	1	3	10	-10	7	3	3	4	1
1	5	2	15	-15	6	7	2	20	20	-3	10	2	42	-43	6	1	3	5	-2	8	3	3	9	-11
2	5	2	41	41	-6	8	2	18	-18	-2	10	2	32	31	8	1	3	9	5	-9	4	3	17	-16
6	5	2	15	-15	-5	8	2	11	-11	-1	10	2	37	-38	-9	2	3	8	8	-8	4	3	30	31
5	5	2	22	21	-4	8	2	29	-29	0	10	2	44	45	-8	2	3	25	-25	-7	4	3	27	-27
7	5	2	6	-7	-3	8	2	35	35	1	10	2	49	-49	-7	2	3	8	8	-6	4	3	19	9
8	5	2	12	12	-2	8	2	49	-50	2	10	2	51	52	-6	2	3	20	-20	-5	4	3	7	4
-8	6	2	5	5	-1	8	2	23	23	3	10	2	11	-11	-5	2	3	29	30	-4	4	3	45	45
-7	6	2	18	-18	0	8	2	23	-23	4	10	2	35	34	-4	2	3	58	-58	-3	4	3	45	-46
-6	6	2	2	2	1	8	2	31	30	5	10	2	20	-20	-3	2	3	135	135	-2	4	3	14	14
-5	6	2	12	13	2	8	2	6	-6	6	10	2	18	18	-2	2	3	162	-166	-1	4	3	17	17
-4	6	2	22	-22	3	8	2	25	24	-7	11	2	14	13	-1	2	3	87	-85	0	4	3	42	-42
-3	6	2	5	5	4	8	2	10	-9	-6	11	2	16	-15	0	2	3	38	-36	1	4	3	4	-4
-2	6	2	5	6	5	8	2	10	10	-5	11	2	24	24	1	2	3	117	111	2	4	3	55	55
0	6	2	11	11	6	8	2	15	-15	-4	11	2	7	-6	2	2	3	13	-15	3	4	3	3	3
1	6	2	13	12	7	8	2	10	10	-3	11	2	17	17	3	2	3	66	66	4	4	3	18	18
2	6	2	21	19	-8	9	2	11	11	-1	11	2	17	16	5	2	3	24	-28	5	4	3	36	34
3	6	2	8	-6	-7	9	2	14	-14	0	11	2	13	-13	6	2	3	10	-11	6	4	3	14	-13
4	6	2	21	19	-6	9	2	13	12	1	11	2	7	7	8	2	3	5	-3	-8	5	3	3	-2
5	6	2	7	6	-5	9	2	20	-21	2	11	2	24	25	-8	3	3	6	3	-7	5	3	28	-27
6	6	2	5	-6	-4	9	2	29	29	3	11	2	7	-7	-7	3	3	15	15	-6	5	3	35	35
7	6	2	8	8	-3	9	2	14	-14	4	11	2	8	11	-6	3	3	6	-7	-4	5	3	12	12

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PH-PIPG

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-8	5	3	48	-48	-3	7	3	56	55	0	0	3	32	33	-1	0	4	29	-28	-4	2	4	70	-71
-7	5	3	77	79	-2	7	3	57	-58	1	0	3	18	-18	0	0	4	57	-55	-3	2	4	63	64
-1	5	3	64	-61	-1	7	3	32	33	2	0	3	24	26	1	0	4	93	-92	-2	2	4	111	-109
0	5	3	38	36	0	7	3	15	12	3	0	3	28	-28	2	0	4	140	139	-1	2	4	14	12
1	5	3	26	-27	1	7	3	26	25	4	0	3	21	20	3	0	4	20	-22	0	2	4	105	-101
2	5	3	35	36	2	7	3	36	-30	5	0	3	25	-24	4	0	4	17	17	1	2	4	70	69
3	5	3	55	-54	3	7	3	56	57	6	0	3	4	3	5	0	4	28	-28	2	2	4	113	-114
4	5	3	45	-45	5	8	3	10	10	7	0	3	5	6	6	0	4	29	28	3	2	4	54	56
5	5	3	58	58	6	8	3	60	-60	-7	10	3	7	5	7	0	4	26	-25	4	2	4	9	9
6	5	3	31	-30	1	8	3	30	30	-6	10	3	9	9	8	0	4	15	15	5	2	4	23	22
7	5	3	11	-11	7	8	3	3	3	-5	10	3	51	51	-10	1	4	16	-16	6	2	4	21	-20
8	5	3	12	12	-6	9	3	20	20	-4	10	3	32	-33	-9	1	4	21	22	7	2	4	24	24
-9	6	3	24	23	-7	9	3	18	-18	-3	10	3	22	-22	-8	1	4	10	-9	8	2	4	12	-11
-8	6	3	33	-33	-6	9	3	22	22	-2	10	3	22	22	-7	1	4	40	41	-9	3	4	3	-5
-7	6	3	25	24	-5	9	3	7	7	-1	10	3	5	3	-6	1	4	79	-81	-8	3	4	3	-1
-6	6	3	12	-11	-4	9	3	39	39	0	10	3	28	-28	-5	1	4	43	46	-7	3	4	10	-11
-5	6	3	8	6	-3	9	3	59	-60	4	10	3	10	10	-4	1	4	9	-8	-6	3	4	21	22
-4	6	3	65	-66	-2	9	3	21	23	5	10	3	17	-17	-3	1	4	40	37	-5	3	4	77	-76
-3	6	3	25	26	-1	9	3	14	-14	6	10	3	9	10	-2	1	4	58	57	-4	3	4	23	25
-2	6	3	37	-38	0	9	3	11	-11	-7	11	3	16	17	-1	1	4	26	25	-3	3	4	38	36
-1	6	3	14	-10	1	9	3	14	-14	-2	11	3	31	-30	0	1	4	66	64	-2	3	4	29	27
0	6	3	10	-9	2	9	3	20	20	-1	11	3	32	33	1	1	4	15	15	-1	3	4	92	-89
1	6	3	17	-15	3	9	3	3	2	0	11	3	12	-13	2	1	4	12	12	0	3	4	84	82
2	6	3	7	6	4	9	3	7	-7	1	11	3	6	-7	3	1	4	34	-33	1	3	4	34	-33
3	6	3	7	-7	5	9	3	20	20	4	11	3	4	-4	5	1	4	10	10	2	3	4	20	-18
4	6	3	24	25	6	9	3	21	-21	5	11	3	7	7	6	1	4	29	29	3	3	4	30	31
5	6	3	33	-34	-8	0	3	11	11	-9	0	4	23	-23	7	1	4	15	-15	4	3	4	6	-7
6	6	3	26	26	-7	0	3	10	-9	-8	0	4	19	19	8	1	4	10	10	5	3	4	18	-19
7	6	3	13	-14	-6	0	3	10	8	-7	0	4	9	9	-10	2	4	7	-7	7	3	4	13	13
-8	7	3	9	-9	-5	0	3	10	-10	-6	0	4	3	6	-9	2	4	6	6	8	3	4	18	-17
-7	7	3	21	21	-4	0	3	9	9	-5	0	4	46	-47	-8	2	4	16	-16	-9	4	4	9	-8
-6	7	3	21	-22	-3	0	3	45	-24	-4	0	4	69	70	-7	2	4	6	-5	-8	4	4	6	-6
-5	7	3	49	50	-2	0	3	58	56	-3	0	4	86	-85	-6	2	4	6	-3	-7	4	4	7	-6
-4	7	3	6	-3	-1	0	3	40	-41	-2	0	4	14	-14	-5	2	4	37	37	-6	4	4	5	5

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PK-FING

PAGE 4

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	4	4	44	44	-3	4	4	10	-8	3	4	4	23	23	-5	11	4	21	27	-1	4	5	24	-27
-3	4	4	37	-37	-2	4	4	17	16	4	4	4	18	-18	-2	11	4	21	-20	0	4	5	44	-45
-2	4	4	4	-2	-1	4	4	20	-24	5	4	4	15	15	0	11	4	32	-34	1	4	5	23	22
-1	4	4	74	-71	0	4	4	27	25	6	4	4	10	-11	1	11	4	23	24	2	4	5	13	12
0	4	4	44	45	2	4	4	10	-8	-8	0	4	7	5	2	11	4	26	28	4	4	5	9	-
1	4	4	41	-41	3	4	4	44	-42	-7	0	4	8	-8	4	11	4	6	6	5	4	5	34	-34
2	4	4	41	40	4	4	4	9	9	-6	0	4	16	15	5	11	4	5	-5	-10	5	5	9	9
3	4	4	46	-45	5	4	4	8	-10	-5	0	4	21	-21	-10	1	5	7	-6	-9	5	5	7	-9
4	4	4	1	-8	6	4	4	6	-6	-4	0	4	12	12	-9	1	5	5	3	-8	5	5	1	-11
6	4	4	28	28	-9	7	4	7	8	-3	0	4	28	-28	-8	1	5	17	11	-7	5	5	33	33
7	4	4	15	-14	-8	7	4	6	-6	-2	0	4	10	9	-7	1	5	10	-11	-6	5	5	14	-15
-9	5	4	7	-7	-7	7	4	16	15	-1	0	4	28	-28	-6	1	5	7	-7	-5	5	5	5	5
-8	5	4	5	5	-5	7	4	7	5	0	0	4	25	24	-5	1	5	12	-11	-4	5	5	24	25
-7	5	4	5	-2	-4	7	4	35	-34	1	0	4	19	-20	-4	1	5	44	-44	-3	5	5	7	-7
-6	5	4	3	-5	-3	7	4	18	18	2	0	4	29	-29	-3	1	5	58	57	-2	5	5	61	-6
-5	5	4	54	54	-2	7	4	13	11	3	0	4	16	16	-2	1	5	76	74	-1	5	5	42	43
-4	5	4	23	-22	-1	7	4	32	31	4	0	4	7	-7	-1	1	5	63	62	0	5	5	37	-37
-3	5	4	32	-30	0	7	4	18	17	5	0	4	6	5	0	1	5	16	16	1	5	5	14	14
-2	5	4	36	-33	1	7	4	17	-17	-7	10	4	7	4	1	1	5	53	-51	2	5	5	21	-19
-1	5	4	76	74	2	7	4	8	-8	-5	10	4	42	-42	2	1	5	33	32	3	5	5	44	44
0	5	4	54	-54	3	7	4	8	-7	-4	10	4	12	12	3	1	5	8	-9	4	5	5	21	-22
1	5	4	15	14	4	7	4	14	15	-3	10	4	28	-28	4	1	5	38	39	5	5	5	23	23
2	5	4	55	53	6	7	4	12	13	-2	10	4	45	46	5	1	5	6	-6	6	5	5	6	-7
3	5	4	40	-39	7	7	4	7	2	-1	10	4	18	-17	6	1	5	6	5	7	5	5	4	-1
4	5	4	18	18	-9	8	4	6	-3	0	10	4	28	27	7	1	5	5	-1	-9	6	5	7	7
5	5	4	16	15	-7	8	4	5	6	1	10	4	47	-46	-10	2	5	10	-10	-8	6	5	30	30
6	5	4	9	-9	-6	8	4	33	-33	2	10	4	24	24	-9	2	5	16	-17	-7	6	5	27	-24
7	5	4	9	-8	-4	8	4	4	-3	3	10	4	8	-6	-8	2	5	34	-34	-6	6	5	26	25
-9	6	4	5	-3	-3	8	4	18	17	4	10	4	9	9	-7	2	5	37	38	-5	6	5	29	-29
-8	6	4	3	3	-2	8	4	20	-21	5	10	4	15	-15	-6	2	5	47	-48	-4	6	5	33	31
-7	6	4	9	-7	-1	8	4	45	45	6	10	4	7	8	-5	2	5	29	28	-3	6	5	54	-54
-6	6	4	16	16	0	8	4	51	-50	-7	11	4	16	15	-4	2	5	17	-13	-2	6	5	91	90
-5	6	4	6	-6	1	8	4	12	12	-6	11	4	25	-25	-3	2	5	101	101	-1	6	5	15	-17
-4	6	4	22	-22	2	8	4	28	-28	-5	11	4	31	30	-2	2	5	106	-106	0	6	5	27	26

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PK-FING

PAGE 5

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
2	4	5	52	49	3	4	5	6	8	-8	0	5	5	-6	2	11	5	18	18	4	1	6	33	33
3	4	5	7	-7	4	4	5	10	-10	-7	0	5	6	-8	3	11	5	12	14	5	1	6	4	-2
4	4	5	7	-8	5	4	5	11	10	-6	0	5	33	34	4	11	5	20	-19	6	1	6	7	-6
6	4	5	21	-21	7	4	5	15	-15	-5	0	5	15	-15	5	11	5	6	5	-10	2	6	9	8
7	4	5	13	12	-8	7	5	11	-11	-4	0	5	11	12	-10	0	6	14	-14	-9	2	6	22	21
-9	5	5	14	14	-8	7	5	18	18	-3	0	5	10	-10	-9	0	6	20	-20	-8	2	6	16	-17
-8	5	5	16	-15	-6	7	5	23	-23	-2	0	5	32	33	-8	0	6	17	17	-7	2	6	11	10
-7	5	5	13	-12	-5	7	5	35	35	-1	0	5	51	-50	-7	0	6	17	16	-6	2	6	10	9
-6	5	5	36	37	-4	7	5	9	9	0	0	5	45	45	-6	0	6	13	-12	-5	2	6	23	23
-5	5	5	13	-14	-3	7	5	15	16	1	0	5	5	-4	-5	0	6	39	38	-4	2	6	65	-66
-4	5	5	22	22	-2	7	5	40	-40	2	0	5	5	4	-4	0	6	29	30	-3	2	6	69	69
-3	5	5	3	-3	-1	7	5	89	90	3	0	5	2	2	-3	0	6	116	-117	-2	2	6	74	-74
-2	5	5	48	48	0	7	5	66	-66	4	0	5	24	24	-2	0	6	6	-6	-1	2	6	5	-2
-1	5	5	30	-30	1	7	5	17	18	5	0	5	28	-28	-1	0	6	23	-21	0	2	6	14	-15
0	5	5	70	70	2	7	5	12	-12	-8	10	5	15	-14	0	0	6	20	20	1	2	6	62	62
1	5	5	4	2	3	7	5	25	25	-7	10	5	24	24	1	0	6	67	-71	2	2	6	48	-50
2	5	5	28	28	4	7	5	41	-42	-6	10	5	4	-2	2	0	6	70	73	3	2	6	48	47
3	5	5	49	-49	5	7	5	41	41	-5	10	5	16	-16	3	0	6	38	-37	4	2	6	9	-8
4	5	5	40	39	6	7	5	21	-21	-3	10	5	19	19	4	0	6	21	-20	5	2	6	8	-9
5	5	5	54	-54	-1	8	5	49	48	-2	10	5	34	-35	5	0	6	11	-12	6	2	6	22	-22
6	5	5	20	20	-7	8	5	20	-20	-1	10	5	16	16	6	0	6	5	3	7	2	6	21	21
7	5	5	4	1	-6	8	5	26	25	0	10	5	13	13	7	0	6	30	-30	-10	3	6	26	19
-9	6	5	24	23	-5	8	5	4	-4	1	10	5	7	-6	-10	1	6	23	-23	-9	3	6	24	-26
-8	6	5	30	-28	-4	8	5	15	15	2	10	5	3	4	-9	1	6	24	25	-8	3	6	11	11
-7	6	5	20	21	-3	8	5	16	-15	4	10	5	8	8	-7	1	6	20	20	-7	3	6	12	-11
-6	6	5	32	-32	-2	8	5	41	42	5	10	5	17	-17	-6	1	6	24	-26	-6	3	6	31	31
-5	6	5	10	12	-1	8	5	24	-24	-7	11	5	10	16	-5	1	6	65	66	-5	3	6	48	-48
-4	6	5	47	-46	0	8	5	6	7	-6	11	5	22	-22	-4	1	6	66	-68	-4	3	6	44	45
-3	6	5	17	18	1	8	5	10	11	-4	11	5	19	20	-3	1	6	78	79	-3	3	6	29	-29
-2	6	5	32	-31	2	8	5	21	21	-3	11	5	8	-8	-2	1	6	16	17	-1	3	6	54	-52
-1	6	5	5	4	3	8	5	8	-7	-2	11	5	4	4	-1	1	6	25	-24	0	3	6	38	38
0	6	5	35	34	4	8	5	8	6	-1	11	5	25	25	0	1	6	9	-10	1	3	6	46	-46
1	6	5	17	-17	5	8	5	8	8	0	11	5	11	-10	1	1	6	22	22	2	3	6	4	4
2	6	5	24	-23	6	8	5	20	-19	1	11	5	5	6	2	1	6	18	-19	3	3	6	15	16

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR TR-PTBG

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	3	6	31	-30	-4	6	6	5	-6	5	8	6	17	17	-1	11	6	12	12	3	7	7	25	26
7	3	6	5	5	-3	6	6	3	-1	6	8	6	7	-6	0	11	6	13	-13	4	7	7	7	-8
-10	4	6	7	6	-1	6	6	53	-52	-8	9	6	15	16	1	11	6	14	15	5	7	7	4	-3
-9	4	6	7	-7	0	6	6	7	6	-7	9	6	19	-20	2	11	6	6	7	6	7	7	9	8
-8	4	6	15	15	2	6	6	12	-13	-6	9	6	10	8	-10	1	7	7	-7	7	7	7	8	-10
-5	4	6	30	-30	3	6	6	5	-5	-5	9	6	33	-33	-9	1	7	12	11	-10	8	7	6	6
-4	4	6	33	33	4	6	6	5	-3	-4	9	6	7	-8	-7	1	7	8	-8	-9	8	7	18	-19
-3	4	6	60	-59	5	6	6	3	-4	-3	9	6	6	-6	-6	1	7	8	-8	-7	8	7	11	11
-2	4	6	10	10	-9	7	6	6	7	-2	9	6	23	24	-5	1	7	7	-6	-6	8	7	14	-15
-1	4	6	25	-25	-1	7	6	9	-9	-1	9	6	18	-18	-4	1	7	32	32	-5	8	7	6	6
0	4	6	15	15	-7	7	6	7	6	0	9	6	12	11	-3	1	7	29	-30	-4	8	7	56	-54
1	4	6	50	-49	-6	7	6	3	-3	1	9	6	18	-18	-2	1	7	30	30	-2	8	7	24	-24
2	4	6	50	52	-5	7	6	15	15	2	9	6	10	11	-1	1	7	16	-16	-1	8	7	23	23
3	4	6	13	-10	-3	7	6	14	-14	5	9	6	3	1	0	1	7	12	14	0	8	7	25	-26
4	4	6	21	22	-2	7	6	10	-10	-8	10	6	3	3	1	1	7	49	-48	1	8	7	49	49
5	4	6	5	-5	-1	7	6	10	9	-7	10	6	3	-1	2	1	7	28	28	2	8	7	34	-34
6	4	6	13	13	0	7	6	15	15	-6	10	6	13	-14	3	1	7	17	-17	3	8	7	37	37
7	4	6	15	-15	1	7	6	9	9	-5	10	6	20	-21	4	1	7	27	28	4	8	7	37	-36
-8	5	6	9	8	2	7	6	5	-2	-4	10	6	25	25	5	1	7	5	6	5	8	7	13	14
-7	5	6	12	-12	3	7	6	4	-4	-3	10	6	5	5	6	1	7	8	9	6	8	7	19	-18
-6	5	6	11	12	5	7	6	11	13	-2	10	6	24	24	7	1	7	4	-6	-10	4	7	16	16
-5	5	6	10	11	6	7	6	5	5	-1	10	6	8	-8	-10	2	7	5	-3	-9	4	7	10	-10
-3	5	6	36	-34	-7	8	6	12	11	0	10	6	9	-8	-9	2	7	13	13	-8	4	7	29	33
-2	5	6	7	7	-6	8	6	12	-12	1	10	6	35	-35	-8	2	7	25	-25	-7	4	7	45	-45
-1	5	6	16	17	-5	8	6	20	20	2	10	6	6	6	-7	2	7	32	32	-6	4	7	42	42
0	5	6	19	-19	-4	8	6	21	-21	3	10	6	23	-23	-6	2	7	34	-34	-5	4	7	56	-56
1	5	6	22	21	-3	8	6	6	-1	4	10	6	15	14	-5	2	7	6	5	-4	4	7	49	49
3	5	6	15	-15	-2	8	6	13	-13	5	10	6	11	-12	-4	2	7	9	-10	-3	4	7	16	-18
6	5	6	9	-6	-1	8	6	46	46	-7	11	6	14	13	-3	2	7	15	-13	-2	4	7	85	84
-9	6	6	5	5	0	8	6	28	-27	-6	11	6	25	-25	-2	2	7	17	-16	-1	4	7	39	-40
-8	6	6	6	6	1	8	6	9	9	-5	11	6	30	29	-1	2	7	6	7	0	4	7	8	9
-7	6	6	15	-14	2	8	6	29	-30	-4	11	6	15	-13	0	2	7	6	5	1	4	7	14	-13
-6	6	6	20	20	3	8	6	30	32	-3	11	6	19	20	1	2	7	9	-10	2	4	7	6	-7
-5	6	6	14	-14	4	8	6	15	-15	-2	11	6	25	-24	2	2	7	23	-22	3	4	7	17	-17

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR TR-PTBG

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	4	7	12	12	-6	7	7	7	-8	-7	10	7	24	25	3	0	8	66	-66	6	2	8	5	-3
6	4	7	6	-6	-2	7	7	8	-8	-6	10	7	18	-18	4	0	8	7	-1	-10	3	8	11	10
-6	5	7	31	1	-2	7	7	33	-33	-5	10	7	9	-8	5	0	8	15	-15	-9	3	8	43	-42
-5	5	7	13	-12	-1	7	7	76	76	-4	10	7	24	24	-10	1	8	19	-19	-8	3	8	19	19
-4	5	7	22	22	0	7	7	76	-76	-3	10	7	4	1	-9	1	8	35	36	-7	3	8	4	-3
-3	5	7	36	-33	1	7	7	24	23	-2	10	7	4	-5	-8	1	8	24	-25	-6	3	8	19	18
-2	5	7	17	14	3	7	7	7	7	-1	10	7	24	25	-7	1	8	6	5	-5	3	8	38	-39
-1	5	7	21	20	4	7	7	22	-22	0	10	7	10	11	-6	1	8	7	-7	-4	3	8	38	40
0	5	7	72	-72	5	7	7	21	21	1	10	7	22	-21	-5	1	8	60	61	-3	3	8	75	-76
1	5	7	76	75	6	7	7	13	-13	2	10	7	6	7	-4	1	8	80	-83	-2	3	8	18	-18
2	5	7	37	-37	-5	8	7	21	20	3	10	7	5	6	-3	1	8	28	28	-1	3	8	43	40
3	5	7	39	39	-4	8	7	38	-37	4	10	7	11	-11	-2	1	8	30	-31	0	3	8	24	23
4	5	7	30	28	-3	8	7	13	-12	-5	11	7	19	20	0	1	8	15	12	2	3	8	24	23
5	5	7	21	-21	-2	8	7	5	5	-4	11	7	9	9	1	1	8	47	48	3	3	8	6	-6
6	5	7	22	22	-1	8	7	10	-10	-2	11	7	7	-7	2	1	8	25	-26	4	3	8	13	-14
-8	6	7	18	18	-2	8	7	64	66	-1	11	7	3	2	3	1	8	17	-17	5	3	8	10	10
-7	6	7	24	-23	-1	8	7	40	-40	0	11	7	12	-12	4	1	8	19	19	-8	4	8	6	6
-6	6	7	23	22	0	8	7	17	17	1	11	7	13	13	5	1	8	13	-12	-6	4	8	3	-2
-5	6	7	36	-36	1	8	7	25	26	2	11	7	7	7	6	1	8	7	-7	-5	4	8	43	-42
-4	6	7	20	-20	2	8	7	3	3	-10	0	8	17	-17	-9	2	8	8	9	-3	4	8	14	-15
-3	6	7	14	15	3	8	7	7	4	-9	0	8	12	11	-8	2	8	17	-18	-2	4	8	82	82
-2	6	7	34	-34	-8	9	7	12	-12	-8	0	8	31	32	-7	2	8	9	10	-1	4	8	23	-24
-1	6	7	19	19	-7	9	7	1	-6	-7	0	8	19	-19	-6	2	8	8	10	0	4	8	4	1
0	6	7	42	-43	-6	9	7	21	22	-6	0	8	26	-26	-3	2	8	52	53	1	4	8	23	-23
4	6	7	18	-18	-5	9	7	20	-19	-5	0	8	46	47	-2	2	8	14	-16	2	4	8	7	7
5	6	7	6	5	-4	9	7	10	9	-4	0	8	4	-3	-1	2	8	33	33	3	4	8	12	-11
6	6	7	8	6	-1	9	7	28	-27	-3	0	8	72	-71	0	2	8	6	5	4	4	8	16	18
-9	7	7	11	-11	0	9	7	41	41	-2	0	8	8	-5	1	2	8	31	32	5	4	8	8	-8
-8	7	7	6	7	3	9	7	6	-6	-1	0	8	31	-31	2	2	8	44	-44	6	4	8	4	-4
-7	7	7	13	-13	4	9	7	17	17	0	0	8	32	31	3	2	8	43	43	-9	5	8	14	13
-6	7	7	34	-34	5	9	7	25	-25	1	0	8	8	-8	4	2	8	27	-27	-8	5	8	18	-17
-5	7	7	27	27	-1	10	7	12	-11	2	0	8	66	66	5	2	8	9	8	-7	5	8	5	-6

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR FE-PIRA

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	5	8	4	7	4	7	8	15	-15	4	10	8	19	19	4	2	9	6	-5	-7	5	9	8	
-5	5	8	7	8	-8	8	8	9	9	-7	11	8	16	16	3	2	9	4	5	-6	5	9	17	--
-4	5	8	12	-15	-6	8	8	6	-3	-6	11	8	11	-12	4	2	9	6	6	-7	5	9	14	15
-3	5	8	24	26	-5	8	8	20	31	-5	11	8	25	25	5	2	9	11	11	-6	5	9	8	
-2	5	8	7	-6	-4	8	8	15	-14	-4	11	8	22	-22	6	2	9	3	4	-5	5	9	23	-23
-1	5	8	25	-25	-3	8	8	28	28	-3	11	8	20	20	-10	3	9	7	-7	-4	5	9	14	11
0	5	8	10	-11	-2	8	8	7	-6	-2	11	8	20	-20	-9	3	9	17	-18	-3	5	9	6	-3
1	5	8	41	40	-1	8	8	20	21	-1	11	8	19	20	-8	3	9	8	7	-2	5	9	14	14
2	5	8	25	-25	0	8	8	10	-16	0	11	8	12	-11	-7	3	9	6	6	-1	5	9	7	-7
3	5	8	11	12	1	8	8	11	11	1	11	8	3	3	-6	3	9	58	-57	0	5	9	5	5
4	5	8	4	2	3	8	8	6	6	2	11	8	15	-16	-5	3	9	2	1	1	5	9	51	-52
5	5	8	10	-8	4	8	8	6	-5	3	11	8	4	4	-4	3	9	20	-21	2	5	9	11	14
-9	6	8	6	-7	5	8	8	7	7	-9	1	9	6	7	-3	3	9	19	20	3	5	9	12	-12
-8	6	8	6	5	-8	9	8	10	10	-7	1	9	14	-15	0	3	9	43	-44	4	5	9	23	21
-7	6	8	4	5	-7	9	8	15	-15	-6	1	9	6	-5	1	3	9	29	30	5	5	9	16	-14
-6	6	8	22	23	-6	9	8	12	12	-5	1	9	24	-23	2	3	9	30	-30	-9	6	9	13	11
-5	6	8	4	0	-5	9	8	17	-17	-4	1	9	20	20	3	3	9	6	5	-8	6	9	23	-23
-4	6	8	13	-13	-4	9	8	23	22	-3	1	9	40	-40	4	3	9	13	-12	-7	6	9	47	47
-3	6	8	5	-3	-3	9	8	14	-13	-1	1	9	14	-13	5	3	9	14	14	-6	6	9	40	-40
-2	6	8	19	-18	-2	9	8	10	10	0	1	9	15	15	-10	4	9	10	10	-5	6	9	21	21
-1	6	8	11	17	-1	9	8	12	-15	2	1	9	7	7	-9	4	9	12	-12	-4	6	9	18	-14
0	6	8	21	20	1	9	8	10	-9	3	1	9	5	2	-8	4	9	23	24	-3	6	9	43	46
2	6	8	5	6	2	9	8	12	12	5	1	9	5	-6	-7	4	9	32	-37	-2	6	9	44	-45
3	6	8	6	-6	3	9	8	14	-14	6	1	9	10	10	-6	4	9	54	54	-1	6	9	19	19
4	6	8	7	-6	-6	10	8	9	-7	-9	2	9	11	-11	-5	4	9	53	-53	0	6	9	44	-43
-9	7	8	5	4	-5	10	8	6	7	-8	2	9	12	-12	-4	4	9	44	45	1	6	9	7	8
-7	7	8	8	8	-4	10	8	19	20	-7	2	9	5	-5	-3	4	9	18	-20	2	6	9	7	4
-6	7	8	10	-10	-3	10	8	14	-14	-6	2	9	34	-34	-2	4	9	35	34	3	6	9	12	12
-4	7	8	11	-10	-2	10	8	8	6	-5	2	9	53	54	-1	4	9	48	-47	4	6	9	6	-7
-2	7	8	9	8	-1	10	8	26	-27	-4	2	9	13	-12	0	4	9	30	30	5	6	9	5	4
-1	7	8	17	17	0	10	8	8	8	-3	2	9	21	22	1	4	9	5	-5	-9	7	9	6	-6
0	7	8	7	-7	1	10	8	20	-20	-1	2	9	29	29	2	4	9	6	-6	-8	7	9	5	6
2	7	8	7	-7	2	10	8	7	6	0	2	9	4	-4	4	4	9	16	17	-7	7	9	18	-18
3	7	8	4	4	3	10	8	20	-19	1	2	9	20	-19	5	4	9	7	-8	-6	7	9	17	-17

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR FE-PIRA

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-5	7	9	41	40	-6	10	9	11	10	-2	3	10	32	-35	2	3	10	14	14	-5	6	10	13	-13
-4	7	9	19	-18	-5	10	9	20	-21	-1	3	10	30	29	3	3	10	19	-18	-4	6	10	7	6
-3	7	9	8	8	-4	10	9	17	-18	0	3	10	8	-8	4	3	10	11	-12	-2	6	10	12	-12
-1	7	9	8	8	-3	10	9	18	18	1	3	10	23	23	5	3	10	8	8	-1	6	10	30	30
0	7	9	50	-49	-2	11	9	7	-7	2	3	10	41	-42	-10	4	10	4	-3	0	6	10	4	4
1	7	9	41	37	-1	10	9	5	6	3	3	10	7	8	-9	4	10	5	5	1	6	10	18	-18
2	7	9	23	-23	-7	11	9	6	-9	4	3	10	6	-7	-8	4	10	3	-1	3	6	10	7	7
3	7	9	13	14	-6	11	9	11	10	5	3	10	7	-6	-7	4	10	12	-12	4	6	10	7	-8
4	7	9	17	-16	-4	11	9	15	-17	-10	3	10	14	14	-6	4	10	7	7	-8	7	10	5	2
-8	8	9	16	16	-3	11	9	7	-8	-9	3	10	16	-17	-5	4	10	24	24	-6	7	10	8	-9
-7	8	9	30	-27	-1	11	9	4	-4	-7	3	10	12	12	-4	4	10	13	-14	-5	7	10	11	11
-6	8	9	24	25	1	12	9	8	8	-6	3	10	10	-9	-3	4	10	3	-2	-4	7	10	14	-12
-5	8	9	7	-7	-10	0	10	23	-22	-5	3	10	10	-10	-2	4	10	34	34	-3	7	10	14	14
-3	8	9	23	23	-9	0	10	15	15	-4	3	10	31	31	-1	4	10	27	-27	-2	7	10	4	-4
-2	8	9	21	20	-8	0	10	18	-19	-3	3	10	52	51	0	4	10	8	8	0	7	10	21	-21
-1	8	9	49	-49	-7	0	10	52	-52	-2	3	10	20	-21	1	4	10	13	13	2	7	10	7	7
0	8	9	8	-8	-6	0	10	6	-1	-1	3	10	39	39	2	4	10	17	-17	-8	8	10	13	14
1	8	9	6	7	-5	0	10	17	16	0	3	10	16	-16	3	4	10	7	-6	-7	8	10	4	4
2	8	9	17	-18	-4	0	10	17	16	1	3	10	14	14	4	4	10	19	19	-6	8	10	16	12
4	8	9	13	14	-3	0	10	14	-14	2	3	10	8	-8	5	4	10	5	-3	-4	8	10	5	5
-8	9	9	15	-15	-2	0	10	39	39	3	3	10	38	39	-9	5	10	9	9	-2	8	10	3	-2
-5	9	9	8	-8	-1	0	10	18	-17	4	3	10	21	-22	-8	5	10	24	-24	-1	8	10	3	2
-4	9	9	41	39	0	0	10	11	11	5	3	10	12	11	-6	5	10	4	6	1	8	10	17	16
-3	9	9	2	-7	1	0	10	34	34	-10	3	10	5	6	-5	5	10	15	14	2	8	10	11	11
-2	9	9	15	-14	2	0	10	49	-49	-9	3	10	24	-24	-4	5	10	24	-26	3	8	10	3	-3
-1	9	9	32	-32	4	0	10	27	27	-8	3	10	27	28	-3	5	10	43	43	-8	9	10	17	18
0	9	9	26	26	5	0	10	17	-16	-7	3	10	10	-10	-2	5	10	14	-13	-7	9	10	14	-14
1	9	9	17	-19	-10	1	10	21	-20	-6	3	10	6	1	-1	5	10	6	-5	-6	9	10	12	12
2	9	9	16	19	-9	1	10	19	20	-4	3	10	55	55	0	5	10	4	5	-5	9	10	16	-17
3	9	9	4	-3	-8	1	10	32	-32	-3	3	10	46	-47	2	5	10	4	-6	-4	9	10	22	22
4	9	9	5	1	-7	1	10	30	29	-2	3	10	7	7	4	5	10	14	14	-3	9	10	34	-34
-7	10	9	11	11	-5	1	10	27	28	-1	3	10	12	12	5	5	10	8	-6	-2	9	10	15	15
-6	10	9	17	-16	-4	1	10	60	-60	0	3	10	14	13	-7	6	10	19	20	-1	9	10	5	-6
-5	10	9	16	16	-3	1	10	27	33	1	3	10	7	-6	-6	6	10	5	3	0	9	10	16	17

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PR-PING

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
3	9	10	6	-5	-10	2	11	16	-16	0	4	11	34	35	-3	7	11	23	22	0	10	11	16	-17
-8	10	10	3	-2	-8	2	11	6	1	1	4	11	20	-20	-2	7	11	6	-6	1	10	11	5	5
-5	10	10	7	6	-6	2	11	13	13	2	4	11	13	-12	-1	7	11	14	-17	2	10	11	9	9
-4	10	10	8	-8	-7	2	11	14	15	3	4	11	7	-7	0	7	11	28	-28	-6	11	11	11	11
-3	10	10	20	-20	-6	2	11	21	-21	4	4	11	5	5	1	7	11	25	25	-5	11	11	4	5
-2	10	10	21	22	-5	2	11	38	37	-8	5	11	12	-12	2	7	11	19	-18	-2	11	11	12	12
-1	10	10	11	-20	-4	2	11	6	-2	-7	5	11	21	20	3	7	11	7	7	-1	11	11	14	-14
0	10	10	20	21	-3	2	11	11	10	-6	5	11	6	-2	-7	8	11	23	-24	0	11	11	8	-9
1	10	10	9	-9	-2	2	11	21	-21	-5	5	11	18	-17	-6	8	11	23	23	1	11	11	12	13
2	10	10	12	12	-1	2	11	7	7	-4	5	11	37	37	-5	8	11	14	-14	-10	0	12	26	-26
-6	11	10	14	-15	0	2	11	28	-27	-3	5	11	20	-21	-4	8	11	15	16	-9	0	12	12	11
-5	11	10	12	12	1	2	11	7	-7	0	5	11	16	16	-3	8	11	9	-8	-8	0	12	24	-25
-4	11	10	20	-19	2	2	11	24	25	1	5	11	44	-44	-2	8	11	4	-4	-7	0	12	6	3
-3	11	10	27	28	-9	3	11	6	2	2	5	11	21	21	-1	8	11	32	-32	-6	0	12	43	44
-2	11	10	19	-20	-8	3	11	9	8	3	5	11	6	-6	0	8	11	21	21	-5	0	12	4	2
-1	11	10	9	10	-7	3	11	10	-10	4	5	11	9	9	1	8	11	16	-16	-4	0	12	20	-19
0	11	10	14	-14	-6	3	11	3	-2	-9	6	11	17	16	2	8	11	12	12	-3	0	12	6	-6
1	11	10	10	6	-5	3	11	22	-21	-8	6	11	15	-15	-9	8	11	4	6	-2	0	12	25	24
2	11	10	13	-13	-4	3	11	13	-13	-7	6	11	47	48	-8	9	11	6	-6	-1	0	12	46	-46
-10	1	11	6	-3	-3	3	11	9	8	-6	6	11	34	-33	-7	9	11	15	14	1	0	12	11	-11
-9	1	11	4	-6	0	3	11	26	-26	-5	6	11	36	36	-6	9	11	6	-5	2	0	12	9	9
-8	1	11	6	1	1	3	11	28	28	-4	6	11	45	-45	-5	9	11	5	-3	4	0	12	31	31
-7	1	11	6	6	2	3	11	22	-22	-3	6	11	19	19	-4	9	11	15	14	-10	1	12	4	-4
-6	1	11	7	7	3	3	11	6	2	-2	6	11	14	-13	-3	9	11	19	-19	-9	1	12	19	18
-5	1	11	4	7	4	3	11	11	-11	-1	6	11	29	28	-2	9	11	3	-3	-8	1	12	11	-11
-4	1	11	7	-4	-9	4	11	9	-8	0	6	11	30	-30	-1	9	11	5	-4	-7	1	12	42	42
-3	1	11	5	5	-8	4	11	19	19	1	6	11	20	21	0	9	11	13	13	-6	1	12	43	-44
-2	1	11	8	6	-7	4	11	20	-19	3	6	11	6	6	1	9	11	20	-20	-4	1	12	47	-48
-1	1	11	9	9	-6	4	11	40	40	4	6	11	3	1	2	9	11	17	16	-3	1	12	51	53
0	1	11	10	9	-5	4	11	47	-47	-8	7	11	13	13	-7	10	11	21	-20	-2	1	12	44	-44
1	1	11	21	-20	-4	4	11	22	22	-7	7	11	22	-22	-5	10	11	14	13	-1	1	12	15	16
3	1	11	13	-15	-2	4	11	28	-28	-6	7	11	5	-3	-4	10	11	7	-7	0	1	12	11	-10
4	1	11	4	-5	-1	4	11	10	10	-5	7	11	12	11	-3	10	11	6	-6	2	1	12	16	-16
5	1	11	7	-7	-1	4	11	36	-36	-4	7	11	31	-32	-1	10	11	17	17	3	1	12	19	18

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR PR-PING

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
4	1	12	18	-17	-1	4	12	17	-18	-7	8	12	11	-12	-1	3	13	9	10	-2	4	13	16	16
-10	2	12	17	17	0	4	12	9	11	-6	8	12	10	11	0	1	13	4	6	-1	4	13	12	-11
-9	2	12	19	-19	2	4	12	6	6	-5	8	12	18	-19	1	1	13	16	-17	0	4	13	23	23
-8	2	12	12	11	3	4	12	13	-12	-3	8	12	9	-9	3	1	13	9	-10	1	4	13	23	-22
-7	2	12	2	0	4	4	12	15	14	-2	8	12	11	12	-9	2	13	15	15	-7	5	13	16	16
-6	2	12	15	-15	-9	5	12	8	8	-1	8	12	12	12	-8	2	13	6	4	-6	5	13	18	-18
-5	2	12	31	31	-8	5	12	27	-27	1	8	12	6	9	-6	2	13	27	-27	-5	5	13	4	-5
-2	2	12	28	-27	-7	5	12	12	12	2	8	12	14	-15	-5	2	13	3	-1	-4	5	13	28	28
-1	2	12	23	22	-6	5	12	9	10	-7	9	12	13	-13	-4	2	13	14	-15	-3	5	13	7	-7
0	2	12	15	-15	-5	5	12	19	18	-6	9	12	10	11	-3	2	13	17	17	-2	5	13	12	12
1	2	12	3	0	-3	5	12	16	16	-4	9	12	15	16	-2	2	13	4	-2	-1	5	13	6	-7
2	2	12	4	2	-2	5	12	23	-23	-3	9	12	14	-15	-1	2	13	23	23	1	5	13	14	-14
3	2	12	12	14	-1	5	12	13	-14	-2	9	12	26	27	0	2	13	24	-23	2	5	13	25	25
4	2	12	17	-17	2	5	12	13	12	-1	9	12	7	-6	1	2	13	16	16	3	5	13	10	-10
-9	3	12	10	-10	-9	6	12	6	-4	0	9	12	19	18	3	2	13	9	9	-7	6	13	11	11
-8	3	12	29	29	-8	6	12	11	-11	1	9	12	13	-13	-9	3	13	6	-6	-6	6	13	28	-30
-7	3	12	26	-28	-7	6	12	9	9	-5	10	12	5	-5	-8	3	13	4	0	-5	6	13	35	35
-6	3	12	10	9	-6	6	12	11	-12	-4	10	12	11	-11	-7	3	13	9	-9	-4	6	13	36	-36
-5	3	12	11	10	-5	6	12	7	-6	-3	10	12	12	-13	-6	3	13	6	4	-3	6	13	14	14
-4	3	12	14	14	-4	6	12	5	5	-2	10	12	23	24	-5	3	13	33	34	-1	6	13	8	8
-3	3	12	40	-40	-3	6	12	26	-26	-1	10	12	8	-7	-3	3	13	14	14	0	6	13	6	-6
-2	3	12	32	32	-1	6	12	11	11	0	10	12	12	13	-2	3	13	8	-8	1	6	13	26	26
-1	3	12	20	-19	1	6	12	8	8	1	10	12	10	-9	-1	3	13	11	-11	2	6	13	8	-6
1	3	12	6	-3	2	6	12	6	6	-4	11	12	15	-14	0	3	13	7	-8	-7	7	13	19	-19
2	3	12	19	11	3	6	12	9	10	-3	11	12	27	27	1	3	13	18	18	-6	7	13	21	20
3	3	12	4	-4	-9	7	12	4	-3	-2	11	12	16	-16	2	3	13	14	-15	-5	7	13	10	-10
4	3	12	6	6	-8	7	12	11	12	-1	11	12	6	7	3	3	13	10	11	-4	7	13	9	-10
-9	4	12	10	9	-6	7	12	9	-10	0	11	12	14	-14	-9	4	13	12	-12	-3	7	13	22	22
-7	4	12	10	-9	-3	7	12	3	-6	-9	12	12	6	5	-8	4	13	15	15	-2	7	13	5	-5
-6	4	12	11	-10	-2	7	12	10	-10	-8	12	12	4	5	-7	4	13	5	-5	-1	7	13	9	10
-5	4	12	13	13	-1	7	12	6	5	-7	12	12	17	18	-6	4	13	20	20	0	7	13	4	2
-4	4	12	28	-28	1	7	12	9	9	-6	12	12	15	15	-5	4	13	52	-53	1	7	13	16	16
-3	4	12	10	9	3	7	12	8	-9	-4	12	12	8	-8	-4	4	13	9	7	2	7	13	21	-21
-2	4	12	13	13	-8	8	12	5	4	-3	12	12	5	-6	-3	4	13	33	-34	-7	8	13	7	-7

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HK-FIFC

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	8	13	21	22	-5	1	14	26	-25	-2	4	14	2	-3	-1	9	14	9	-8	1	4	15	14	-15
-5	8	13	31	-31	-7	1	14	23	24	-1	4	14	15	-13	-4	10	14	5	-5	-8	5	15	7	6
-4	8	13	29	29	-6	1	14	34	-34	0	4	14	7	4	-2	10	14	7	9	-7	5	15	4	3
-3	8	13	15	-16	-5	1	14	12	11	1	4	14	5	-5	-9	1	15	4	5	-6	5	15	14	-15
-2	8	13	4	-1	-4	1	14	8	-7	-8	5	14	18	-18	-8	1	15	6	-7	-5	5	15	15	14
-1	8	13	6	-6	-3	1	14	33	33	-7	5	14	8	8	-5	1	15	5	-4	-4	5	15	13	11
0	8	13	47	46	-2	1	14	31	-30	-6	5	14	8	-7	-7	1	15	3	3	-3	5	15	8	-6
1	8	13	24	-23	-1	1	14	30	29	-5	5	14	16	16	-1	1	15	5	6	-2	5	15	12	12
-7	9	13	11	12	0	1	14	9	-7	-4	5	14	19	-18	1	1	15	4	6	-1	5	15	12	-11
-6	9	13	11	-11	2	1	14	5	-6	-3	5	14	6	2	-9	2	15	13	13	1	5	15	8	-7
-5	9	13	14	1	-6	2	14	17	-16	0	5	14	5	4	-8	2	15	11	-10	-7	6	15	3	-1
-4	9	13	7	1	-1	2	14	22	22	1	5	14	11	12	-7	2	15	5	5	-6	6	15	6	-3
-3	9	13	9	-9	-4	2	14	6	-5	-8	6	14	10	-11	-6	2	15	11	-11	-5	6	15	22	22
-2	9	13	9	6	-3	2	14	31	-31	-7	6	14	5	4	-5	2	15	26	25	-4	6	15	20	-20
-1	9	13	14	8	-2	2	14	5	-5	-6	6	14	7	-7	-4	2	15	17	-17	-3	6	15	19	17
1	9	13	13	-12	-1	2	14	18	17	-5	6	14	11	12	-3	2	15	22	21	-2	6	15	5	-6
-6	10	13	8	-8	0	2	14	18	-18	0	6	14	6	-3	-1	2	15	9	9	-1	6	15	13	13
-5	10	13	20	19	2	2	14	5	-6	1	6	14	5	3	0	2	15	8	-6	0	6	15	12	-11
-4	10	13	15	-16	-8	3	14	22	21	-6	7	14	8	-6	1	2	15	4	5	-6	7	15	20	20
-2	10	13	4	2	-7	3	14	27	-27	-6	7	14	5	-2	-8	3	15	4	5	-5	7	15	16	-18
-1	10	13	4	3	-6	3	14	16	16	-5	7	14	6	6	-6	3	15	13	14	-3	7	15	22	23
0	10	13	20	-20	-5	3	14	8	-9	-4	7	14	6	-6	-5	3	15	8	7	-2	7	15	4	-2
-6	11	13	10	-9	-3	3	14	14	-14	-2	7	14	10	-11	-4	3	15	5	-4	-1	7	15	9	9
-9	0	14	24	25	-2	3	14	29	30	-1	7	14	4	2	-3	3	15	6	-6	-6	8	15	6	7
-8	0	14	22	-22	-1	3	14	16	-16	0	7	14	5	-5	-2	3	15	6	-7	-5	8	15	27	-27
-7	0	14	6	6	0	3	14	5	1	1	7	14	11	11	0	3	15	10	10	-4	8	15	25	24
-6	0	14	6	3	1	3	14	5	2	-7	8	14	9	-10	-8	4	15	10	9	-3	8	15	12	-12
-5	0	14	19	-17	2	3	14	14	14	-6	8	14	10	11	-7	4	15	9	-8	-2	8	15	5	4
-4	0	14	25	-25	-8	4	14	15	14	-1	8	14	5	-3	-6	4	15	6	3	-5	9	15	15	15
-3	0	14	8	7	-8	4	14	6	-3	-6	9	14	20	19	-5	4	15	31	-32	-4	9	15	4	3
-1	0	14	38	-38	-6	4	14	10	-9	-5	9	14	12	-12	-4	4	15	23	22	-3	9	15	7	-7
0	0	14	21	20	-5	4	14	16	-16	-4	9	14	11	10	-3	4	15	9	-9	-2	9	15	8	7
1	0	14	4	-3	-4	4	14	4	4	-3	9	14	16	-16	-2	4	15	18	18	-8	0	16	24	-22
2	0	14	7	7	-3	4	14	10	12	-2	9	14	13	13	0	4	15	5	5	-7	0	16	11	12

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR HK-FIFC

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-6	0	16	4	3	-1	2	16	8	8	-3	5	16	4	3	-5	2	17	10	10	-4	6	17	22	-21
-5	0	16	8	-7	0	2	16	21	-21	-2	5	16	7	6	-4	2	17	10	-11	-3	6	17	18	17
-3	0	16	21	20	-8	3	16	7	7	-1	5	16	7	7	-3	2	17	15	14	-7	0	18	22	21
-2	0	16	25	-25	-7	3	16	25	-25	0	5	16	7	-6	-2	2	17	7	-7	-6	0	18	11	-9
0	0	16	21	18	-4	3	16	23	23	-6	6	16	6	7	-1	3	17	9	10	-5	0	18	5	-2
1	0	16	7	-6	-5	3	16	6	-6	-5	6	16	16	12	-5	3	17	11	-10	-4	0	18	8	9
-8	1	16	14	-15	-4	3	16	13	14	-3	6	16	9	-9	-4	3	17	8	8	-3	0	18	14	15
-7	1	16	25	25	-3	3	16	6	0	-1	6	16	8	-7	-3	3	17	6	5	-2	0	18	3	-5
-6	1	16	15	-16	-2	3	16	11	11	-6	7	16	4	-6	-2	3	17	10	-9	-6	1	18	21	-20
-5	1	16	12	11	-1	3	16	21	-21	-5	7	16	3	3	-1	3	17	10	10	-5	1	18	21	21
-4	1	16	14	-15	0	3	16	10	8	-4	7	16	14	-14	-6	4	17	6	7	-4	1	18	11	-9
-3	1	16	7	7	-8	4	16	12	-11	-3	7	16	7	8	-5	4	17	4	2	-2	1	18	7	-6
-2	1	16	35	-34	-7	4	16	10	9	-2	7	16	8	-9	-4	4	17	19	19	-6	2	18	6	7
-1	1	16	32	32	-6	4	16	5	-3	-4	8	16	4	-3	-3	4	17	23	-23	-4	2	18	5	-1
0	1	16	14	-12	-5	4	16	8	-9	-3	8	16	4	-4	-2	4	17	4	2	-2	2	18	5	7
1	1	16	5	6	-4	4	16	4	3	-8	1	17	4	-2	-1	4	17	8	-9	-6	3	18	17	16
-8	2	16	23	22	-2	4	16	4	-4	-7	1	17	3	-1	-6	5	17	8	-8	-5	3	18	14	-13
-7	2	16	20	-19	0	4	16	14	13	-6	1	17	7	-7	-5	5	17	10	8	-4	3	18	8	8
-6	2	16	10	-11	-7	5	16	6	5	-6	1	17	5	-4	-4	5	17	14	-14	-3	3	18	6	-5
-5	2	16	4	-5	-6	5	16	18	-19	-5	1	17	5	-1	-3	5	17	15	-15	-4	4	18	8	6
-4	2	16	6	-7	-5	5	16	8	7	-2	1	17	3	3	-5	6	17	10	11	-3	4	18	3	3
-2	2	16	19	19	-4	5	16	6	6	-1	1	17	4	-4										

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) P. F. FRANKLAND, J. Chem. Soc. 2, 263 (1848-1849).

2) J. CHATT und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. 1959, 4020.

3) W. HIEBER, R. NAST und J. SEDLMEIER, Angew. Chem. 64, 465 (1952).

4) W. HIEBER, Adv. Organomet. Chem. 8, 1 (1970).

5) E. O. FISCHER, Adv. Organomet. Chem. 14, 1 (1976).

6) G. WILKINSON, Angew. Chem. 86, 664 (1974).

7) O. ROELEN, Angew. Chem. 60, 62 (1948).

8) A. J. CHALK und J. F. HARROD, Adv. Organomet. Chem. 6, 119 (1968).

9) D. T. THOMPSON und R. WHYMAN, Transition Metals in Homogenous Catalysis, S. 147, Marcel Dekker Inc., New York 1971.

10) C. W. BIRD, Chem. Rev. 62, 283 (1962).

11) A. ANDRETTA, F. CONTI und G. F. FERRARI, Aspects of Homogenous Catalysis, S. 224, Carlo Manfredi Editore, Milano 1970.

12) C. MASTERS, Adv. Organomet. Chem. 17, 61 (1979).

13) R. L. PRUETT, Adv. Organomet. Chem. 17, 1 (1979).

14) K. ZIEGLER, Angew. Chem. 76, 545 (1964).

15) G. NATTA, Angew. Chem. 76, 553 (1964).

16) A. GUMBOLDT, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 299 (1970).

17) H. WEBER, Fortschr. Chem. Forsch. 16, 329 (1970).

18) R. FRAZER, B. M. BIRD, S. A. BEZMAN, I. R. SHAPLEY, R. WHITE und J. A. OSBORNE, J. Am. Chem. Soc. 95, 597 (1973).

19) M. J. DOYLE, J. McMEEKING und P. BINGER, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 376.

20) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, J. Am. Chem. Soc. 92, 3515 (1970).

21) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Organomet. Chem. 161, 371 (1978).

22) S. J. McLAIN und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 100, 1315 (1978).

23) B. BOGDANOVIC, Adv. Organomet. Chem. 17, 105 (1979).

24) C. P. CASEY und H. TUINSTRA, J. Am. Soc. 100, 2270 (1978).

25) N. CALDERON, J. P. LAWRENCE und E. A. OFSTEAD, Adv. Organomet. Chem. 17, 449 (1979).

26) J. D. FELLMANN, G. A. RUPPRECHT und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 5099 (1979).

27) E. R. EVITT, R. G. BERGMAN, J. Am. Chem. Soc. 101, 3973 (1979).

28) P. J. DAVIDSON, M. F. LAPPERT und R. PEARCE, Chem. Rev. 76, 219 (1976).

29) M. C. BAIRD, J. Organomet. Chem. 64, 289 (1974).

30) R. R. SCHROCK und G. W. PARSHALL, Chem. Rev. 76, 243 (1976).

31) J. X. DERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 95, 4451 (1973).

32) J. Y. MEROUR, C. CHARRIER, J. BENAIM, J. L. ROUSTAN und D. COMMEREUC, J. Organomet. Chem. 39, 321 (1972).

33) P. W. HALL, R. J. PUDDEPHAT, K. R. SEDDON und C. F. H. TIPPER, J. Organomet. Chem. 81, 423 (1974).

34) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. M. LIU und P. L. BURK,

J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

35) R. H. GRUBBS und A. MIYASHITA, J. Am. Chem. Soc. 100, 7418 (1978).

36) P. DIVERSI, G. INGROSSO Und A. LUCHERINI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 52.

37) J. X. McDERMOTT, M. E. WILSON und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6529 (1976).

38) S. J. McLAIN, C. D. WOOD und R. R. SCHROCK, J. Am. Chem. Soc. 101, 4558 (1979).

39) M. R. CHURCHILL und W. Y. YOUNG, J. Am. Chem. Soc. 101, 6462 (1979).

40) M. EPHRITIKHINE und M. L. H. GREEN, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 926.

41) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. LIU und P. BURK, J. Am. Chem. Soc. 100, 2418 (1978).

42) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, P. MARTINELLI, S. BENETTI und S. PUCCI, J. Organomet. Chem. 165, 253 (1979).

43) A. K. CHEETHAM, R. J. PUDDEPHAT, A. ZALKIN, D. H. TEMPLETON und L. K. TEMPLETON, Inorg. Chem. 15, 2997 (1976).

44) C. S. CUNDY und M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 665; J. Organomet. Chem. 144, 317 (1978).

45) U. SCHUBERT und A. RENGSTL, J. Organomet. Chem. 166, 323 (1979).

46) Y. WATANABE, T. MITSUDO, M. YAMASHITA, M. TANAKA und Y. TAKEGAMI, Chem. Soc. Jpn., Chem. Lett. 1973, 475.

47) M. MICKIEWICZ, K. P. WAINWRIGHT und S. B. WILD, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 262; P. D. BROTHERTON, C. L. RASTON, A. H. WHITE und S. B. WILD, ibid. 1976, 1193.

48) B. D. DOMBEK, J. Organomet. Chem. 169, 315 (1979).

49) S. J. McLAIN, R. R. SCHROCK, P. R. SHARP, M. R. CHURCHILL und W. J. YOUNGS, J. Am. Chem. Soc. 101, 263 (1979).

50) P. DIVERSI, G. INGROSSO, A. LUCHERINI, W. PROZIO und M. ZOCCHI, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1977, 811

51) R. H. GRUBBS, A. MIYASHITA, M. M. LIU und P. L. BURK, J. Am. Chem. Soc. 99, 3863 (1977).

52) P. DIVERSI, G. INGROSSO und A. LUCHERINI, J. Am. Soc., Chem. Commun. 1978, 735.

53) M. I. BRUCE, Angew. Chem. 89, 75 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 73 (1977).

54) R. J. McKINNEY, R. HOXMEIER und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 97, 3059 (1975).

55) B. T. HUIE, C. B. KNOBLER, R. J. McKINNEY und H. D. KAESZ, J. Am. Chem. Soc. 99, 7862 (1977).

56) G. W. PARSHALL, Acc. Chem. Res. 8, 113 (1975).

57) J. F. BAAR, K. VRIEZE und D. J. STUFKENS, J. Organomet. Chem. 85, 259 (1975).

58) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 134, 95 (1977).

59) I. B. COLLMAN, Acc. Chem. Res. 1, 136 (1968); L. VASKA, ibid. 1, 335 (1968); J. HALPERN, ibid. 3, 386 (1970).

60) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 139, 189 (1977).

61) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 104, 331 (1976).

62) E. LINDNER und W.-P. MEIER, J. Organomet. Chem. 114, 67 (1976).

63) W.-P. MEIER, J. STRÄHLE und E. LINDNER, Z. Anorg. Chem. 424, 154 (1976).

64) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3266 (1977).

65) E. LINDNER, K.-W. RODATZ und J.-P. GUMZ, Chem. Ber. 111, 125 (1978).

66) E. LINDNER und W.-P. MEIER, Chem. Ber. 109, 3323 (1976).

67) E. LINDNER und K.-W. RODATZ, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 162 (1977).

68) E. LINDNER und H. DREHER, J. Organomet. Chem. 105, 85 (1976).

69) E. LINDNER und B. SCHILLING, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).

70) S. HOEHNE, E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organomet. Chem. 139, 315 (1977).

71) G. MUNDING, B. SCHILLING, M. WEISHAUPT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. 437, 169 (1977).

72) V. KÜLLMER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 110, 237 (1977).

73) E. LINDNER, A. RAU und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979).

74) M. L. H. GREEN und P. L. I. NAGY, J. Organomet. Chem. 1, 58 (1963).

75) J. X. McDERMOTT, J. F. WHITE und G. M. WHITESIDES, J. Am. Chem. Soc. 98, 6521 (1976).

76) H. F. KLEIN, Angew. Chem. 92, 362 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 362 (1980).

77) P. J. STANG, Z. RAPPOPORT, M. HANACK und L. R. SUBRAMANIAN, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.

78) M. HANACK, Angew. Chem. 90, 346 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 17, 333 (1978).

79) R. D. HOWELLS und J. D. McCOWN, Chem. Rev. 1977, 69.

80) G. VITZTHUM und E. LINDNER, Angew. Chem. 83, 315 (1971);

Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971).

81) A. WOJCICKI, Adv. Organomet. Chem. 12, 31 (1974).

82) F. CALDERAZZO, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).

83) H. BERKE und R. HOFFMANN, J. Am. Chem. Soc. 100, 7224 (1978).

84) T. C. FLOOD, F. J. DISANTI und D. L. MILES, Inorg. Chem. 15, 1910 (1976).

85) R. B. KING, A. D. KING Jr., M. Z. IQBAL und C. C. FRAZIER, J. Am. Chem. Soc. 100, 1687 (1978).

86) G. v. AU, Dissertation, Univ. Tübingen 1980.

87) G. PETERS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

88) L. MAIER, Helv. Chim. Acta 49, 1249 (1966).

89) C. S. KRAIHANZEL und C. M. BARTISH, J. Am. Chem. Soc. 94, 3572 (1972).

90) W. HIEBER, W. BECK und G. BRAUN, Angew. Chem. 72, 795 (1960).

91) H. BEHRENS und R. WEBER, Z. Naturforsch. 7b, 321 (1952); Z. Anorg. Allg. Chem. 281, 190 (1955).

92) J. E. ELLIS und R. A. FALTYNEK, J. Am. Chem. Soc. 99, 1801 (1977).

93) J. E. ELLIS, C. P. PARNELL und G. P. HAGEN, J. Am. Chem. Soc. 100, 3605 (1978).

94) E. LINDNER, G. v. AU und H.-J. EBERLE, Z. Naturforsch. Teil B 33, 1296 (1978).

95) E. LINDNER, G. v. AU und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

96) E. LINDNER und G. v. AU, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. im Erscheinen.

97) E. LINDNER und G. v. AU, Z. Naturforsch. Teil B, im Erscheinen.

98) E. LINDNER und G. v. AU, J. Organomet. Chem., im Erscheinen.

99) C. P. CASEY und R. L. ANDERSON, J. Am. Chem. Soc. 93, 3554 (1971).

100) C. H. GAME, M. GREEN, J. R. MOSS und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 351.

101) M. J. MAYS und R. N. F. SIMPSON, J. Chem. Soc. A 1967, 1936.

102) J. MÜLLER, Angew. Chem. 84, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 653 (1972).

103) J. E. ELLIS, R. W. FENNELL und E. A. FLOM, Inorg. Chem. 15, 2031 (1976).

104) W. HIEBER, G. FAULHABER und F. THEUBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. 314, 125 (1962).

105) J. M. JENKINS und B. L. SHAW, J. Chem. Soc. A 1966, 770.

106) E. SINGLETON, J. T. MOELWYN-HUGHES und W. B. WEBER, J. Organomet. Chem. 21, 449 (1970).

107) C. S. KRAIHANZEL und P. K. MAPLES, Inorg. Chem. 7, 1806 (1968).

108) B. SCHILLING, Dissertation Univ. Tübingen 1976.

109) A. RAU, Diplomarbeit, Univ. Tübingen 1978.

110) H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 105, 3574 (1972).

111) R. K. HARRIS, Canad. J. Chem. 42, 2275 (1964).

112) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Angew. Chem., im Erscheinen; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., im Erscheinen.

113) E. LINDNER, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, J. Organomet.,

im Erscheinen.

114) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, Angew. Chem. 92, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 19, 73 (1980).

115) E. LINDNER und H.-J. EBERLE, J. Organomet. Chem. 191, 143 (1980).

116) E. LINDNER, G. v. AU, H.-J. EBERLE und S. HOEHNE, Chem. Ber., im Erscheinen.

117) C. A. TOLMAN, W. C. SEIDEL und D. H. GERLACH, J. Am. Chem. Soc. 94, 2669 (1972).

118) M. KARPLUS, J. Am. Chem. Soc. 85, 2870 (1963).

119) S. HIETKAMP, D. J. STUFKENS und K. VRIEZE, J. Organomet. Chem. 169, 107 (1979).

120) H. M. SEIP und R. M. SEIP, Acta. Chim. Scand. 24, 3431 (1970).

121) S. HOEHNE, E. LINDNER und B. SCHILLING, J. Organomet. Chem. 139, 315 (1977).

122) S. HOEHNE, H. LESIECKI, H.-D. EBERT, E. LINDNER und J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. Teil B 32, 707 (1977).

123) W. FISCHER, E. HELLNER, A. CHATZIDAKIS und K. DIMROTH, Tetrahedron Lett. 59, 6227 (1968).

124) E. LINDNER, G. FUNK und S. HOEHNE, Angew. Chem. 91, 569 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 18, 535 (1979).

125) E. KELLER und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 111, 65 (1978).

126) D. FENSKE, Chem. Ber. 112, 363 (1979).

127) E. LINDNER und G. FUNK, unveröffentlichte Ergebnisse.

128) S. E. JACOBSON, P. REICH-ROHRWIG und A. WOJCICKI, Inorg. Chem. 12, 717 (1974).

129) R. G. SEVERSON und A. WOJCICKI, J. Am. Chem. Soc. 101, 877 (1979).

130) E. LINDNER, J. C. WUHRMANN, unveröffentlichte Ergebnisse.

131) P. M. TREICHEL, W. K. DEAN und W. M. DOUGLAS, J. Organomet. Chem. 145 (1972).

132) M. L. H. GREEN und J. T. MOELWYN-HUGHES, Z. Naturforsch. Teil B 17, 783 (1962).

133) E. LINDNER, G. v. AU und H.-J. EBERLE, Chem. Ber., im Erscheinen.

134) R. SALZER, J. FRUWERT und H. J. KÖHLER, Z. Phys. Chem. (Leipzig) 255, 1173 (1974).

135) D. DIETRICH, in Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd VII/2a, Teil 1 S. 893, Thieme Stuttgart 1973.

136) P. DEPOVERE und R. DEVIS, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 2470.

137) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968).

138) H. E. PODALL, J. H. DUMM und H. SHAPIRO, J. Am. Chem. Soc. 82, 1325 (1960).

139) E. W. ABEL und G. WILKINSON, J. Chem. Soc. 1959, 1501.

140) E. SCHÄDEL und H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 107, 3850 (1974).

141) K. SASSE, in Methoden der organischen Chemie (HOUBEN-WEYL-MÜLLER), 4. Aufl., Bd XII/1, S. 212, Thieme, Stuttgart 1964.

142) M. M. RAUHUT und H. CURRIER, J. Org. Chem. 26, 4626 (1961).

143) G. PETERS, J. Am. Chem. Soc. 82, 4751 (1960).

144) W. MÜLLER, Dissertation, Univ. Tübingen 1957; W. HEWERTSON und H. R. WATSON, J. Chem. Soc. 1962, 1490.

145) S. O. GRIM, J. D. MITCHELL, Phosphorus 6, 89 (1976).

146) H.-J. KLEINER, Liebigs Ann. Chem. 1974, 751.

147) C. D. BEARD, K. BAUM und V. GRAKAUSKAS, J. Org. Chem. 38, 3673 (1973).

148) B. WURZSCHMITT, Chemikerztg. 74, 356 (1950).

149) A. DIRSCHEL und F. ERNE, Mikrochim. Acta 1961, 866.

150) E. WAGNER, Mikrochim. Acta 1957, 19.

151) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck AG, Darmstadt.

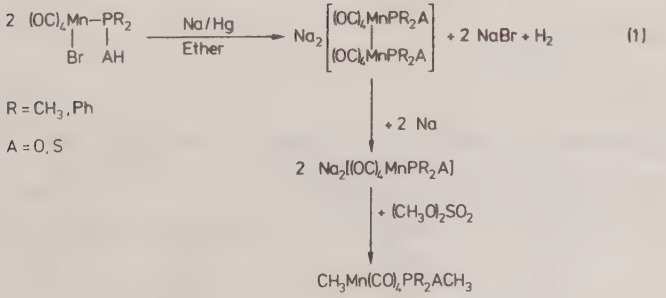
152) D. T. CROMER und J. B. MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968).

153) G. SHELDRICK, Univ. Cambridge 1976.

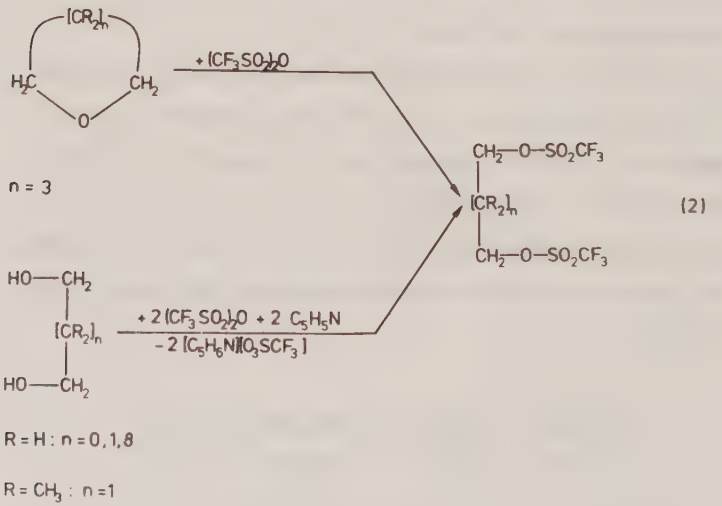
Z U S A M M E N F A S S U N G

Metallacycloalkane spielen eine wichtige Rolle in der organischen Synthese, da sie bei katalytischen Prozessen häufig als reaktive Zwischenstufen auftreten. Im allgemeinen sind sie jedoch so labil, daß sie sich chemisch und spektroskopisch kaum untersuchen lassen. Um einen Einblick in ihre Wirkungsweise als Katalysatoren zu erhalten, wurde in dieser Arbeit versucht stabile Metallacycloalkane darzustellen. Dies gelingt durch Einbau eines metallbenachbarten Donoratoms (z. B. Phosphor), die verbleibende Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung enthält damit noch alle charakteristischen Eigenschaften eines Metallacycloaliphaten.

Als besonders erfolgreich hat sich die nucleophile Cycloeliminierung erwiesen. Die dazu notwendigen Metallkomplexe mit zwei nucleophilen Zentren, welche sich mit $(CH_3O)_2SO_2$ zu $CH_3Mn(CO)_4PR_2ACH_3$ (R = CH_3, Ph; A = O, S) methylieren lassen, entstehen durch stufenweise Reduktion der Chalkogenophosphinigsäure-Komplexe $(OC)_4BrMnPR_2AH$ mit Natrium:

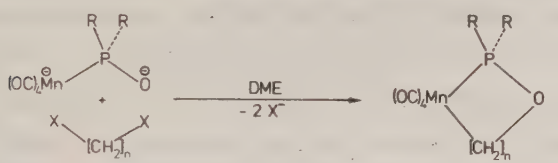


Bei der Einwirkung dieser Anionen auf α,ω-bifunktionelle Aliphaten spielt die Natur der Abgangsgruppe eine besondere Rolle. Sie muß so beschaffen sein, daß die kationische Alkylierung am Metall und Chalkogen fast gleichzeitig stattfindet (Pseudosynchronmechanismus), um einer β-Wasserstoff-Übertragung auszuweichen. Außerdem darf die Abgangsgruppe keine Spaltung der primär geknüpften Mn-C-σ-Bindung bewirken. Diese Voraussetzungen werden von der Trifluormethansulfonatgruppe weitgehend erfüllt. Die verwendeten Ethan-, Propan-, Pentan- und Dekandiylbis(trifluormethansulfonate) wurden hier erstmals durch Umsetzung der entsprechenden Diole bzw. von Pentamethylenoxid mit $(CF_3SO_2)_2O$ erhalten:



Die besondere Instabilität und damit Reaktivität von $CH_2(CH_2OSO_2CF_3)_2$ ist auf eine dipolare Wechselwirkung zwischen den α-CH_2-Protonen und den CF_3SO_3-Resten zurückzuführen.

Während die Manganacyclobutane $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ (R = CH_3, Ph) aus Dichlormethan und $Na_2\{(OC)_4MnPR_2O\}$ zugänglich sind, erhält man die fünf- bis achtgliedrigen Manganacycloaliphaten aus den entsprechenden Alkandiylbis(trifluormethansulfonaten) und $Na_2\{(OC)_4MnPR_2O\}$:

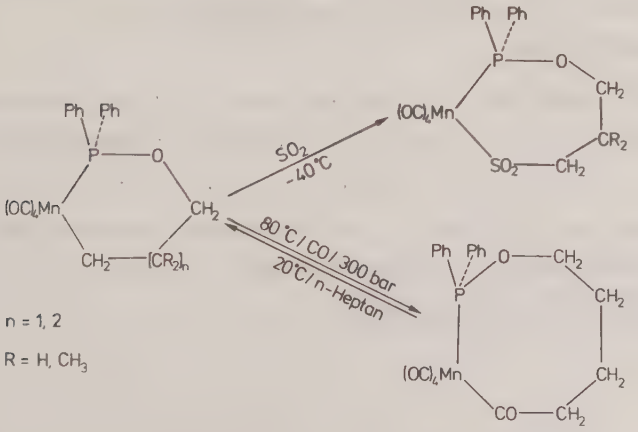


(3)

X = Cl : n = 1

X = CF_3SO_3: n = 2-5, und $(CF_3SO_2OCH_2)_2C(CH_3)_2$

Die Manganacycloalkane unterscheiden sich in Abhängigkeit von der Ringgröße deutlich in ihrer Stabilität und Reaktivität. Während bei den viergliedrigen Heterocyclen $(OC)_4\overline{MnPR_2OCH_2}$ trotz hoher Ringspannung keine CO- oder SO_2-Einschiebung eintritt, wird diese bei zunehmender Zahl der Ringglieder nicht nur ermöglicht, sondern in Abhängigkeit davon sogar erleichtert.



(4)

Die CO-Insertion verläuft dabei reversibel.

Überraschenderweise wird in $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2}$ die Mn-P-Bindung bei CO-Einwirkung gespalten, wobei man unter intramolekularer Umlagerung des primär gebildeten Phosphinits $(OC)_5MnCH_2OPPh_2$ schließlich zu $(OC)_5MnCH_2P(O)Ph_2$ gelangt.

Mit der Synthese des achtgliedrigen Manganacycloalkans stößt man an die Grenze der Stabilität. Bereits bei 0^oC zersetzt sich $(OC)_4\overline{MnPPh_2OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2}$ unter Spaltung der α-C-C-Bindung zu $CH_3Mn(CO)_4PPh_2OCH_3$ und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Damit ist erstmals an einem Manganacycloalkan die Spaltung einer α-C-C-Bindung unter milden Bedingungen, wie sie auch beim Zerfall von Metallacycloaliphaten der IV. und V. Nebengruppe auftreten, nachgewiesen worden.

Bei der Gegenüberstellung der Kristallstrukturen der vier- bis siebengliedrigen Manganacycloalkane fällt auf, daß die Mn-C-Abstände und die Mn-C-El-Bindungswinkel mit zunehmender Ringgröße ansteigen. In gleichem Sinn beobachtet man auch eine Zunahme der Reaktivität sowie Instabilität.

Die Umsetzung von $Na_2((OC)_4MnPPh_2O)$ mit Monochloracetylchlorid führt zu dem fünfgliedrigen Heterocyclus $(OC)_4\overline{MnPPh_2OC(O)CH_2}$.

Die hier erstmals beschriebene nucleophile Cycloeliminierung läßt sich prinzipiell auch auf chalkogenfreie Komplexe mit zwei funktionellen Zentren übertragen. So erhält man durch Reduktion von $(OC)_4BrMnPPh_2H$ mit Natrium das hochreaktive Anion $((OC)_4MnPPh_2)^{2-}$, welches sich mit 1.3-Dibrompropan zu $(OC)_4\overline{MnPPh_2CH_2CH_2CH_2}$ alkylieren läßt.

LEBENSLAUF

Persönliche Daten:

2.5.1950	geboren in Eislingen/Kreis Göppingen Eltern: Erich Eberle, Maschinenschlosser Erna Eberle, geb. Barthel
1978	Heirat mit Irene, geb. Schuler
1979	Geburt des Sohnes Jens

Ausbildung:

1957–1965	Volksschule in Eislingen
1965–1968	Chemielaborantenlehre bei der Fa. Schachenmayr Mann & Cie/Salach
1968–1970	Abendrealschule Göppingen
1970–1973	Studium an der Fachhochschule Reutlingen, Fachrichtung: Kunststoffchemie; Abschluß: Ing. (grad.)
1973–1976	Studium der Chemie an der Universität Tübingen
Nov. 1976	Diplom-Hauptexamen
Dez. 1976–Juni 1977	Diplomarbeit über die Darstellung und Eigenschaften metallorganischer Komplexe des Mangans mit zwei funktionellen Gruppen
Nov. 1977–Juli 1980	Doktorarbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Lindner am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Häfelinger, M. Hanack,
G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Kraus, U. Kunze, E. Lindner,
I.-P. Lorenz, H. Mauser, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, F. F. Seelig,
J. Strähle, H. Stegmann, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil.